

Concise explanation of documents

JP-B-7-34103

It is known to dope a silver chloride emulsion with an iridium (Ir) complex, to improve high intensity failure of the emulsion and obtain hard gradation even under high intensity. JP-B-7-34103 discloses that a problem of latent-image sensitization is solved by forming localized phases having high silver bromide contents and doping the localized phases with iridium.

JP-A-2001-166411

JP-A-2001-166411 discloses that a stability to changes in photographic properties by temperature variations under exposure can be improved by use of specified disulfide compounds.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許出願公告番号

特公平7-34103

(24) (44) 公告日 平成7年(1995) 4月12日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C	1/035			
	1/015			
	1/09			

発明の数 1 (全 33 頁)

(21) 出願番号	特願昭62-263318	(71) 出願人	999999999 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22) 出願日	昭和62年(1987) 10月19日	(72) 発明者	大島 直人 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(65) 公開番号	特開平1-105940	(72) 発明者	浅見 正弘 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フイルム株式会社内
(43) 公開日	平成1年(1989) 4月24日	審査官	安田 佳与子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】支持体上にハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤層を少なくとも一層有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記のハロゲン化銀粒子がイリジウム化合物存在下に調製され、前記のハロゲン化銀粒子を構成する全ハロゲン化銀の90モル%以上が塩化銀である実質的に沃化銀を含まない塩臭化銀からなり、かつ前記のハロゲン化銀粒子が臭化銀含有率において少なくとも20モル%を越える局在相を有し、該局在相が前記のハロゲン化銀粒子調製時に添加する全イリジウムの少なくとも

10

【発明の詳細な説明】

(産業上の利用分野)

2

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料に関するものであり、詳しくは迅速処理性に優れ高感度、硬調で、かつ相反則不軌が少なく、更に取り扱い性に優れたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

(従来の技術)

現在市販されているハロゲン化銀写真感光材料、及びそれらを用いた画像形成方法は多種多様にわたり、あらゆる分野に利用されている。これら多くの感光材料に用いられているハロゲン化銀乳剤のハロゲン組成は、高感度を達成する目的から主として臭化銀を主体とした沃臭化銀、塩沃臭化銀もしくは塩臭化銀であることが多い。一方、カラー印画紙用感光材料のように、大量のプリントを短納期で仕上げる要請の強い市場で用いられる製品においては、現像速度を速める必要性から、実質的に沃化銀を含まない臭化銀もしくは塩臭化銀が用いられてい

る。

近年、カラー印画紙に対する迅速処理性能向上の要求はますます強くなり、多くの研究がなされている。使用するハロゲン化銀乳剤の塩化銀含有率を高くすると、現像速度の飛躍的な向上がもたらされることがよく知られている。

しかしながら、塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤は、かぶりやすく、また通常の化学増感では高感度を得られにくく、更に相反則不軌、つまり露光強度による感度、階調の変化が大きい等の欠点を有するということが知られていた。

(発明が解決しようとする問題点)

塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤の前述のような欠点を克服するために、様々な技術が開示されている。

特開昭58-95736号、特開昭58-108533号、特開昭60-222844号、及び特開昭60-222845号には、塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤の欠点を克服するためには、臭化銀含有率の高い層を有する様々なハロゲン化銀粒子構造を持たせることが有効であることが開示されている。確かに、臭化銀含有率の高い層を導入することによって、塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤の写真性能は、様々に変化する。しかしながら、これらの技術によっても相反則不軌の改良効果はわずかであった。

ハロゲン化銀乳剤の相反則不軌改良には、イリジウムをハロゲン化銀粒子にドーピングすることが有効であることが知られている。例えば特公昭43-4935号には、ハロゲン化銀乳剤の沈殿または熟成中に微量のイリジウム化合物を添加したものをを用いた写真感光材料は、広い露光時間の範囲でほぼ一定の階調をもつ画像が得られることが開示されている。しかしながら、イリジウムをドーピングした塩化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤においては、露光後15秒から約2時間という比較的短時間の間に潜像補力が起こることがツウィッキイによって、ジャーナル・オブ・フォトグラフィック・サイエンス (Journal of Photographic Science) の33巻、201頁に開示されている。例えばカラー印画紙用感光材料としては、このようなことが起こると焼き付けと処理の間の時間間隔の変動によって写真特性が変わってしまい、実用上好ましくない。

塩化銀含有率の比較的高い塩化臭化銀乳剤へのイリジウムのドーピングの例が特開昭50-116025号、特開昭56-25727号、特開昭58-211753号、特開昭58-215641号、特開昭60-19141号、特開昭61-47941号に開示されているが、これらのいずれも前記の潜像補力の問題を解決するものではない。

したがって、本発明の第一の目的は、迅速処理性に優れ、高感度で硬調なハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

本発明の第二の目的は、露光強度の変化によって感度、階調の変化の少ないハロゲン化銀写真感光材料を提供す

ることにある。

本発明の第三の目的は、露光と処理の間の時間間隔によって感度、階調の変化の少ないハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明の目的は、支持体上にハロゲン化銀粒子を含有する感光性乳剤層を少なくとも一層有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記のハロゲン化銀粒子がイリジウム化合物存在下に調製され、前記のハロゲン化銀粒子を構成する全ハロゲン化銀の90モル%以上が塩化銀である実質的に沃化銀を含まない塩臭化銀からなり、かつ前記のハロゲン化銀粒子が臭化銀含有率において少なくとも20モル%を越える局在相を有し、該局在相が前記のハロゲン化銀粒子調製時に添加する全イリジウムの少なくとも50%と共に沈積させられ、更に前記のハロゲン化銀粒子が実質的に表面潜像型である程度に表面を化学増感されていることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料により達成された。

本発明に用いられるイリジウム化合物として、水溶性イリジウム化合物を用いることができる。例えば、ハロゲン化イリジウム(III)化合物、ハロゲン化イリジウム(IV)化合物、またイリジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキザラト等を持つもの、例えばヘキサクロロイリジウム(III)あるいは(IV)錯塩、ヘキサアンミンイリジウム(III)あるいは(IV)錯塩、トリオキザラトイリジウム(III)あるいは(IV)錯塩などが挙げられる。本発明においては、これらの化合物の中からIII価のものとIV価のものを任意に組合せて用いることができる。これらのイリジウム化合物は水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、即ちハロゲン化水素水溶液(例えば塩酸、臭酸、フッ酸等)、あるいはハロゲン化アルカリ(例えばKCl, NaCl, KBr, NaBr等)を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウム化合物を用いる代わりに、本発明に係わるハロゲン化銀粒子調製時にあらかじめイリジウムをドーピングしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

本発明に係わるハロゲン化銀粒子調製時に添加するイリジウム化合物の全添加量は、最終的に形成されるハロゲン化銀1モル当たり $5 \times 10^{-9} \sim 1 \times 10^{-4}$ モルが適当であり、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-5}$ モル、最も好ましくは $5 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-6}$ モルである。

本発明に係わるハロゲン化銀粒子のハロゲン組成は、ハロゲン化銀粒子を構成する全ハロゲン化銀の90モル%以上が塩化銀である実質的に沃化銀を含まない塩臭化銀からなる必要がある。ここで実質的に沃化銀を含まないとは、沃化銀含有率が1.0モル%以下のことである。ハロゲン化銀粒子の好ましいハロゲン組成は、ハロゲン化銀粒子を構成する全ハロゲン化銀の95モル%以上が塩化銀

である実質的に沃化銀を含まない塩臭化銀である。本発明に係わるハロゲン化銀粒子は、臭化銀含有率において少なくとも20モル%を越える局在相を有する必要がある。このような臭化銀含有率の高い局在相の配置は目的に応じて自由にとり得り、ハロゲン化銀粒子内部であっても、表面または亜表面にあっても良く、内部と表面または亜表面に分割されていても良い。また局在相は内部あるいは表面において、ハロゲン化銀粒子をとり囲むような層状構造を成していてもあるいは不連続に孤立した構造を有していても良い。臭化銀含有率の高い局在相の配置の好ましい一つの具体例としては、ハロゲン化銀粒子表面に臭化銀含有率において少なくとも20モル%を越える局在相が局所的にエピタキシャル成長したものである。

該局在相の臭化銀含有率は20モル%を越える必要があるが、臭化銀含有率が高過ぎると感光材料に圧力が加えられた場合に減感を引き起こしたり、処理液の組成の変動によって感度、階調が大きく変化してしまう等の写真感光材料にとって好ましくない特性が付与されてしまう場合がある。該局在相の臭化銀含有率はこれらの点を考慮に入れて、20~60モル%の範囲が好ましく、30~50モル%の範囲が最も好ましい。該局在相の臭化銀含有率は、X線回折法（例えば、「日本化学会編、新実験化学講座6、構造解析」丸善、に記載されている）あるいはXPS法（例えば、「表面分析、-IMA、オージェ電子・光電子分光の応用-」講談社、に記載されている）等を用いて分析することができる。該局在相は、本発明のハロゲン化銀粒子を構成する全銀量の0.1~20%の銀から構成されることが好ましく、0.5~7%の銀から構成されることが更に好ましい。

このような臭化銀含有率の高い局在相とその他の相との界面は、明瞭な相境界を有していても良いし、ハロゲン組成が徐々に変化する短い転移領域を有していても良い。

このような臭化銀含有率の高い局在相を形成するためには、様々な方法を用いることができる。例えば、可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を片側混合法あるいは同時混合法で反応させて局在相を形成することができる。更に、既に形成されているハロゲン化銀をより溶解度積の小さなハロゲン化銀に変換する過程を含む、所謂コンバージョン法を用いても局在相を形成することができる。或いは臭化銀微粒子を添加する事によって塩化銀粒子の表面に再結晶化させる事によっても局在相を形成できる。該局在相は、前記のハロゲン化銀粒子調製時に添加する全イリジウムの少なくとも50%と共に沈積される必要がある。ここで、該局在相をイリジウムと共に沈積するとは、局在相を形成するための銀あるいはハロゲンの供給と同時に、供給の直前、または供給の直後にイリジウム化合物を供給することをいう。臭化銀含有率の高い局在相以外の相形成時にイリジウム化合物を存在させても良い

が、該局在相は添加する全イリジウムの少なくとも50%と共に沈積される必要がある。局在相が、添加する全イリジウムの少なくとも80%と共に沈積される場合が好ましく、添加する全イリジウムと共に沈積される場合が最も好ましい。

本発明に係わるハロゲン化銀粒子は実質的に表面潜像型である程度に表面を化学増感されている必要がある。化学増感としては、活性ゼラチンや銀と反応し得る硫黄を含む化合物（例えば、チオ硫酸塩、チオ尿素類、メルカプト化合物類、ローダニン類）を用いる硫黄増感法；還元性物質（例えば、第一すず塩、アミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物）を用いる還元増感法；金属化合物（例えば、金錯塩のほか、Pt、Ir、Pd、Rh、Fe等の周期律表VIII族の金属の錯塩）を用いる貴金属増感法などを単独で、あるいは組合せて用いることができる。これらの化学増感のうち硫黄増感を用いることが好ましい。

このようにして調製されたハロゲン化銀粒子からなる感光材料は、迅速処理性に優れ高感度、硬調で、かつ相反則不軌がすくなく、更に潜像安定性が高く取り扱い性に優れたものであった。これらは従来の塩化銀乳剤の常識を覆すものであり、驚くべき発見であった。

本発明に係わるハロゲン化銀粒子は、外表面に(100)面をもつものであっても(111)面をもつものであっても、あるいはその両方の面をもつものであっても、更にはより高次の面を含むものであっても好ましく用いられる。本発明に係わるハロゲン化銀粒子の形は、立方体、八面体、十二面体、十四面体のような規則的な結晶形を有するものでもよく、また球状等のような変則的な結晶形を有するものでもよい。また平板状粒子でもよく、長さ/厚みの比が5以上、特に8以上の平板状粒子が、粒子の全投影面積の50%以上を占める乳剤でもよい。

本発明に係わるハロゲン化銀粒子の大きさは、通常用いられる範囲内であれば良いが、平均粒径が、 $0.1\mu\text{m}$ ~ $1.5\mu\text{m}$ である場合が好ましい。粒径分布は多分散であっても単分散であっても良いが、単分散であるほうが好ましい。単分散の程度を表す粒子サイズ分布は、統計学上の標準偏差(s)と平均粒子サイズ(\bar{x})との比(s/\bar{x})で0.2以下が好ましく、0.15以下が更に好ましい。

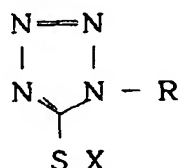
本発明によるハロゲン化銀粒子の形成または物理熟成の過程において、カドミウム塩、亜鉛塩、タリウム塩、鉛塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩または鉄錯塩などを共存させてもよい。

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、

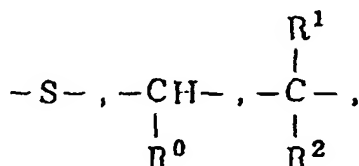
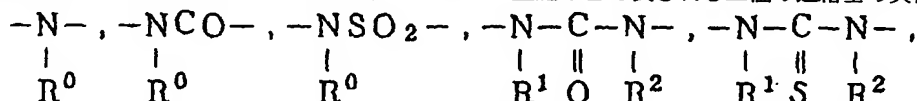
メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾールなど）、メルカプトピリミジン類、メルカプトトリアジン類など；例えばオキサドリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、たとえばトリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1,3,3a,7）テトラアザインデン）、ペンタアザインデン類など；ベンゼンチオ

スルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。なかでもハロゲン化銀乳剤の塗布液に下記の一般式（I）、（II）又は（III）で表わされるメルカプトアゾール類を添加するのが好ましい。添加量としてはハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルが好ましい。更には $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが特に好ましい。

一般式（I）



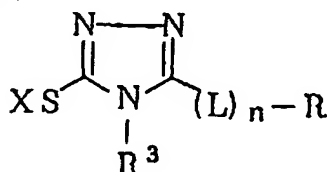
式中、Rはアルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。Xは水素原子、アルカリ金属原子、アンモニウム基またはプレカーサーを表す。アルカリ金属原子とは例えばナトリウム原子、カリウム原子等であり、アンモニウム基とは例えばテトラメチルアンモニウム基、トリメチル



等やこれらを組合せたものを挙げるることができる。

nは0または1を表し、R⁰, R¹, およびR²はそれぞれ水素原子、アルキル基、アラルキル基を表す。

一般式（III）

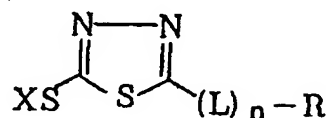


* メチルベンジルアンモニウム基等である。またプレカーサーとは、アルカリ条件下でX=Hまたはアルカリ金属と成りうる基のことで、例えばアセチル基、シアノエチル基、メタンスルホニルエチル基等を表す。

前記のRのうち、アルキル基とアルケニル基は無置換体と置換体を含み、更に脂環式の基も含む。置換アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アミノ基、ヘテロ環基、アシル基、スルファモイル基、スルホンアミド基、チオウレイド基、カルバモイル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、そして更にはカルボン酸基、スルホン酸基またはそれらの塩、等を挙げるることができる。

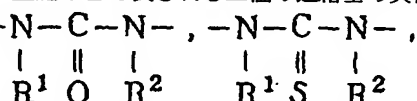
上記のウレイド基、チオウレイド基、スルファモイル基、カルバモイル基、アミノ基はそれぞれ無置換のもの、N-アルキル置換のもの、N-アリール置換のものを含む。アリール基の例としてはフェニル基や置換フェニル基があり、この置換基としてはアルキル基や上に列挙したアルキル基の置換基等を挙げるることができる。

一般式（II）



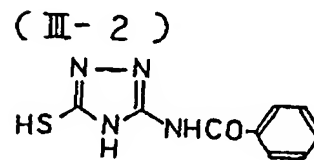
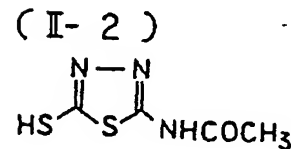
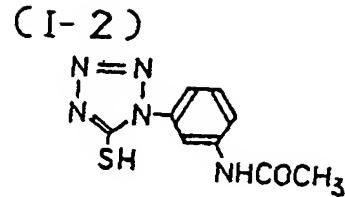
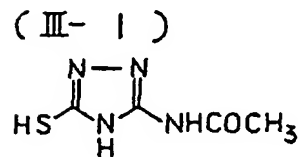
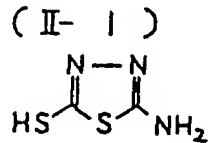
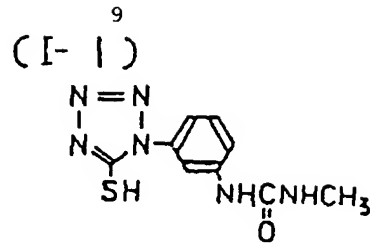
式中、Lは二価の連結基を表し、Rは水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。Rのアルキル基、アルケニル基およびXは一般式（I）のそれと同義である。

上記のLで表される二価の連結基の具体例としては、



式中、RおよびXは一般式（I）のそれと同義であり、Lは一般式（II）のそれと同義である。R¹はRと同義であり、それぞれ同じであっても異なつていてもよい。

以下に一般式（I）、一般式（II）および一般式（II）の化合物の具体例を列挙するが、これらに限定されるものではない。

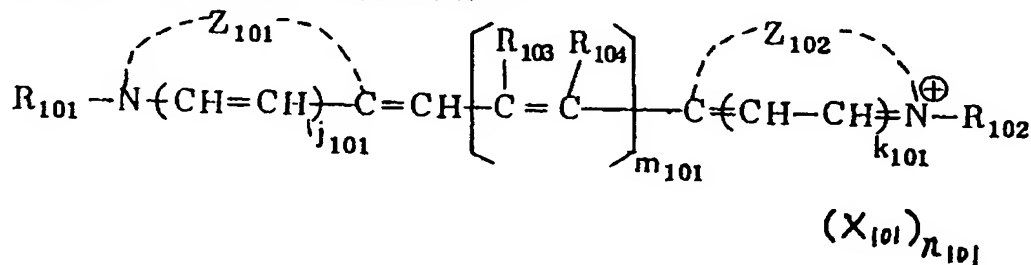


本発明は、黒白感光材料にも適用できるが支持体上に少なくとも2つの異なる分光感度を有する多層多色写真感光材料に適用するのが特に好ましい。多層天然色写真感光材料は、通常支持体上に赤感性乳剤層、緑感性乳剤層及び青感性乳剤層を各々少なくとも一つ有する。これらの層の順序は必要に応じて任意に選べる。赤感性乳剤層にシアン形成カプラーを、緑感性乳剤層にマゼンタ形成カプラーを、青感性乳剤層にイエロー形成カプラーをそれぞれ含むのが通常であるが、場合により異なる組合せ*

*をとることもできる。

- 20 分光増感色素としては写真用に通常用いられるシアニン色素やメロシアニン色素などのメチン色素が適用できるが、本発明にとつては特に下記の一般式(IV)で表わされるシアニン色素が好ましい。またその添加時期はハロゲン化銀乳剤の製造工程中、特に乳剤の水洗工程前或いは化学増感前が好ましい。

一般式(1)



式中、Z₁₀₁とZ₁₀₂はそれぞれ複素環核を形成するに必要な原子団を表わす。

複素環核としては、複素原子として窒素原子及びその他、硫黄原子、酸素原子、セレン原子、又はテルル原子を含む5～6員環核(これらの環には更に縮合環が結合していてもよく、また更に置換基が結合していてもよい)が好ましい。

前記の複素環核の具体例としては、チアゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、ナフトセレナゾール核、オキサゾール核、ベンゾオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、イミダゾール核、ベンズイミダゾール核、ナフトイミダゾール核、4-キノリン核、ピロリン核、ピリジン核、テトラゾール核、インドレニン核、ベンズイン

ドレニン核、インドール核、テルラゾール核、ベンゾテルラゾール核、ナフトテルラゾール核などを挙げることができる。

- 40 R₁₀₁とR₁₀₂はそれぞれアルキル基、アルケニル基、アルキニル基またはアラルキル基を表わす。これらの基及び以下に述べる基はそれぞれその置換体を含む意味で用いられている。例えばアルキル基を例にして述べると、無置換及び置換アルキル基を含み、これらの基は直鎖でも分枝でも或いは環状でもよい。アルキル基の炭素数は好ましくは1～8である。

また、置換アルキル基の置換基の具体例としては、ハロゲン原子(塩素、臭素、弗素など)、シアノ基、アルコキシ基、置換または無置換アミノ基、カルボン酸基、スルホン酸基、水酸基などを挙げることができ、これらの

11

1個でまたは複数が組合つて置換していてもよい。
アルケニル基の具体例としては、ビニルメチル基を挙げる事ができる。

アラルキル基の具体例としては、ベンジル基やフェネチル基を挙げる事ができる。

m_{01} は0または1、2または3の正数を表わす。 m_{01} が1を表わす場合は、 R_{01} は水素原子、低級アルキル基、アラルキル基、アリール基を表わす。

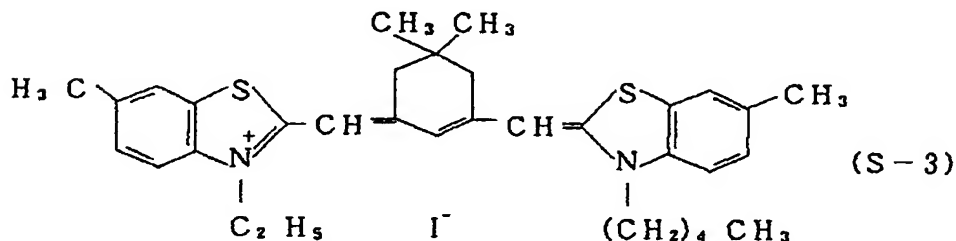
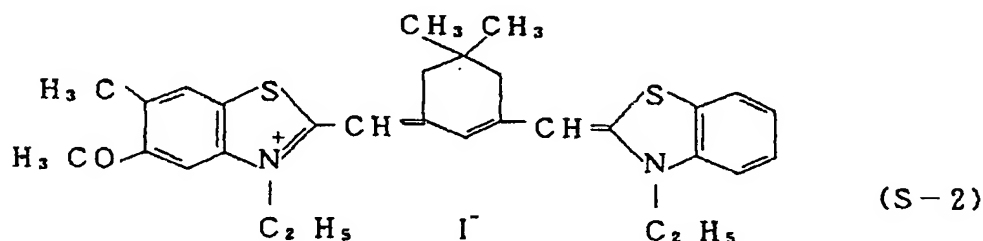
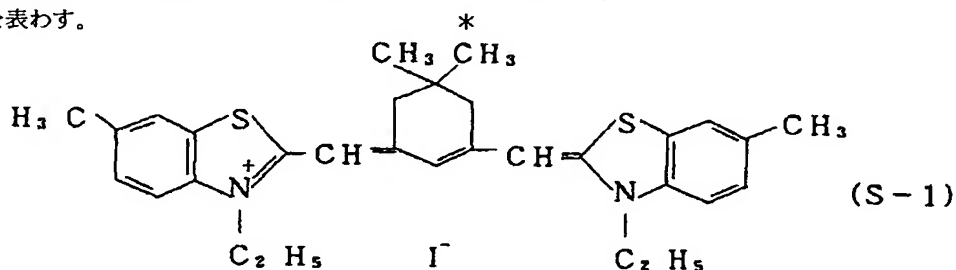
前記のアリール基の具体例としては、置換または無置換フェニル基を挙げる事ができる。

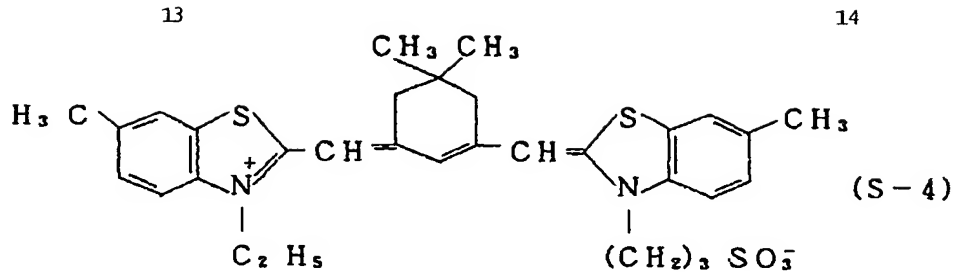
R_{04} は水素原子を表わす。 m_{01} が2または3を表わす場合、 R_{01} は水素原子を表わし R_{04} は水素原子、低級アルキル基、アラルキル基を表わすほか R_{02} と連結して5員～6員環を形成することができる。また m_{01} が2または3を表わし、 R_{04} が水素原子を表わす場合、 R_{03} は他の R_{01} と連結して炭化水素環または複素環を形成してもよい。これらの環は5～6員環が好ましい。 j_{101} 、 k_{101} は0または1を表わし、 X_{01} は酸アニオンを表わし n_{01} は0または1を表わす。

12

* このうち特に赤増感色素としては、還元電位が -1.23 (VvsSCE) またはそれより卑の値を有する化合物が好ましく、なかでも還元電位が -1.27 またはそれより卑の値の化合物が好ましい。化学構造としてはペンタメチン連結基のメチン基の二つが互いに連結して環を形成したベンゾチアジカルボシアニン色素が好ましい。該色素のベンゾチアゾール核のベンゼン環にはアルキル基やアルコキシ基などの電子供与性基が結合したものが好ましい。還元電位の測定は位相弁別式第二高調波交流ポーログラフで行える。作用電極に水銀滴下極を、参照極には飽和カロメル電極を、更に対極に白金を用いて行う。また作用電極に白金を用いた位相弁別式第二高調波交流ボルタンメトリーによる還元電位の測定は「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス」(Journal of Imaging Science), 第30巻、27～35頁(1986年)に記載されている。

本発明に用いる赤増感色素の代表的具体例を以下に列挙する。





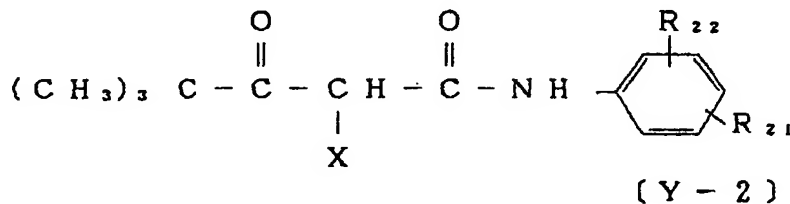
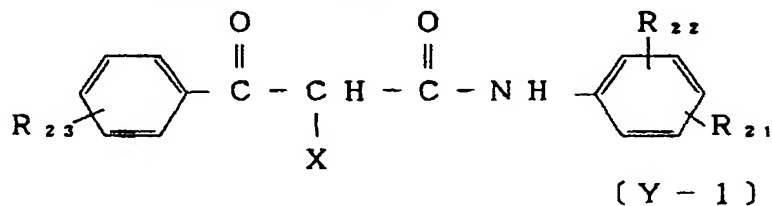
カラー感光材料には芳香族アミン系発色現像薬の酸化体とカップリングしてそれぞれイエロー、マゼンタ、シア

ンに発色するイエローカブラー、マゼンタカブラー及びシアンカブラーが通常用いられる。

本発明に用いるイエローカブラーのうち、ベンゾイル*

*アセトアニリドやビバロイルアセトアニリド等のアシルアセトアミド誘導体が好ましい。

なかでも、イエローカブラーとしては次の一般式〔Y-1〕および〔Y-2〕で表わされるものが好適である。



式中、Xは水素原子又はカップリング離脱基を表わす。R₂₁は総炭素数8～32の耐拡散性を表わし、R₂₂は水素原子、1またはそれ以上のハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基または総炭素数8～32の耐拡散性基を表わす。R₂₃は水素原子又は置換基を表わす。R₂₃が2以上ある場合、それらは同一でも異な

つていてもよい。

ビバロイルアセトアニリド型イエローカブラーの詳細については、米国特許4,622,287号明細書の第3欄15行～第8欄39行や同4,623,616号明細書の第14欄50行～第19欄41行に記載されている。

ベンゾイルアセトアニリド型イエローカブラーの詳細については、米国特許3,408,194号、同3,933,501号、同4,046,575号、同4,133,958号、同4,401,752号などに記載

がある。

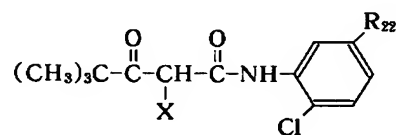
ビバロイルアセトアニリド型イエローカブラーの具体例としては、前述の米国特許4,622,287号明細書の第37欄～54欄に記載の化合物例(Y-1)～(Y-39)を挙げる事ができ、なかでも(Y-1)、(Y-4)、(Y-6)、(Y-7)、(Y-15)、(Y-21)、(Y-22)、(Y-23)、(Y-26)、(Y-35)、(Y-36)、(Y-37)、

(Y-38), (Y-39) などが好ましい。

また前述の米国特許4,623,616号明細書の第19欄～24欄の化合物例(Y-1)～(Y-33)を挙げる事ができ、なかでも(Y-2), (Y-7), (Y-8), (Y-12), (Y-20), (Y-21), (Y-23), (Y-29)などが好ましい。

その他、好ましいものとしては、米国特許3,408,194号 *

* 明細書の第6欄に記載の典型的具体例(34)、同3,933,501号明細書の第8欄に記載の化合物例(16)や(19)、同4,046,575号明細書の第7～8欄に記載の化合物例(9)、同4,133,958号明細書の第5～6欄に記載の化合物例(1)、同4,401,752号明細書の第5欄に記載の化合物例1、及び下記の化合物a)～g)を挙げる事ができる。



化合物	R ₂₂	X
a	$-\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$	
b	$-\text{COOCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$	同上
c	$-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_{11}-t)_2$	
d	同上	
e	同上	
f	$-\text{NHSO}_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}$	
g	$-\text{NHSO}_2\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	

上記のカブラーの中でも窒素原子を離脱原子とするものが特に好ましい。

また本発明に用いるマゼンタカブラーとしては、オイルプロテクト型の、インダゾロン系もしくはシアノアセ

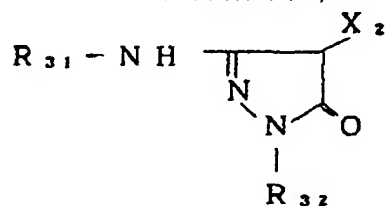
チル系、好ましくは5-ピロゾロン系およびピラゾロトリアゾール類などのピラゾロアゾール系のカブラーが挙げられる。5-ピラゾロン系カブラーは3-位がアリールアミノ基もしくはアシルアミノ基で置換されたカブ

一が、発色色素の色相や発色濃度の観点で好ましく、その代表例は、米国特許第2,311,082号、同第2,343,703号、同第2,600,788号、同第2,908,573号、同第3,062,653号、同第3,152,896号および同第3,936,015号などに記載されている。二当量の5-ピラズロン系カブラーの離脱基として、米国特許第4,310,619号に記載された窒素原子離脱基または米国特許第4,351,897号に記載されたアリールチオ基が好ましい。また欧州特許第73,636号に記載のバラスト基を有する5-ピラズロン系カブラーは高い発色濃度が得られる。

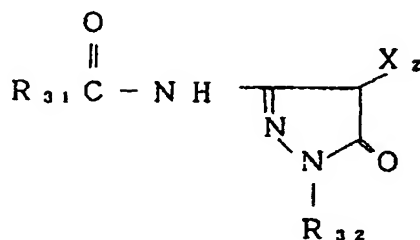
ピラゾロアゾール系カブラーとしては、米国特許第3,36*

* 9,879号記載のピラゾロベンズイミダゾール類、好ましくは米国特許第3,725,067号に記載されたピラゾロ〔5,1-c〕〔1,2,4〕トリアゾール類、リサーチ・デイスクロージャー24220（1984年6月）に記載のピラゾロテトラゾール類およびリサーチ・デイスクロージャー24230（1984年6月）に記載のピラゾロピラゾール類が挙げられる。上に述べたカブラーは、いずれもポリマーカブラーであつてもよい。

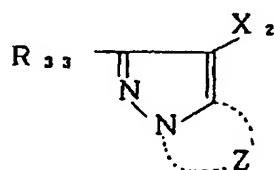
これらの化合物は具体的には、下記の一般式（M-1）、（M-2）又は（M-3）で表わされる。



〔M-1〕



〔M-2〕



〔M-3〕

19

20

ここで、 R_{31} は総炭素数が8～32の耐拡散性基を表わし、 R_{32} は、フェニル基または置換フェニル基を表わす。 R_{33} は水素原子又は置換基を表わす。 Z は、窒素原子を2～4個含む5員のアゾール環を形成するのに必要な非金属原子群を表わし、該アゾール環は置換基（縮合環を含む）を有していてもよい。

X_2 は水素原子または離脱する基を表わす。

R_{33} の置換基やアゾール環の置換基の詳細については、例えば米国特許第4,540,654号明細書の第2カラム第41行～第8カラム第27行に記載されている。

ピラゾロアゾール系カブラーの中でも発色色素のイエロー副吸収の少なさおよび光堅牢性の点で米国特許第4,500,630号に記載のイミダゾ〔1,2-b〕ピラゾール類は好ましく、米国特許第4,540,654号に記載のピラゾロ〔1,5-b〕〔1,2,4〕トリアゾールは特に好ましい。

その他、特開昭61-65245号に記載されたような分岐アルキル基がピラゾロトリアゾール環の2,3又は6位に直結したピラゾロトリアゾールカブラー、特開昭61-65246号

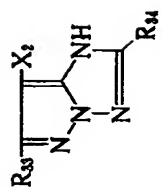
に記載されたような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカブラー、特開昭61-147254号に記載されたようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基をもつピラゾロアゾールカブラーや欧州特許（公開）第226,849号に記載されたような6位にアルコキシ基やアリーロキシ基をもつピラゾロトリアゾールカブラーの使用が好ましい。

これらのカブラーの具体例を以下に列挙する。

30

21

22


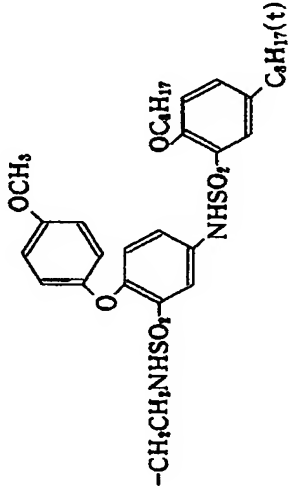
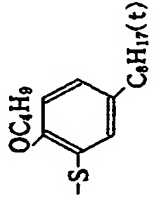

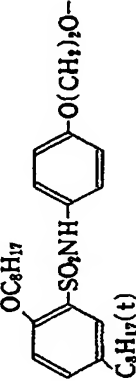
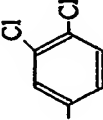
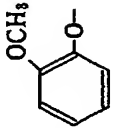
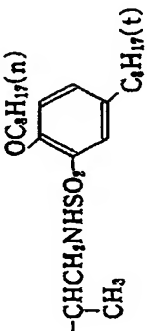


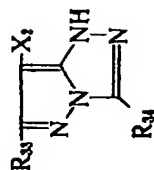
化合物	R ₃₃	R ₃₄	X ₂
M-1	CH ₃ -		Cl
M-2	同上	同上	同上
M-3	同上	同上	
M-4		同上	

化合物	R ₁₃	R ₁₄	X ₁
M-5 Cl ₃ -			Cl
M-6	同上		同上

25

26

化合物	R ₁₁	R ₁₂	X ₁
M-7			
M-8		同上	同上
M-9			同上
M-10			Cl



化合物	R ₃₃	R ₃₄	X ₂
M-11	CH ₃ -		Cl
M-12	同上		同上
M-13			同上
M-14			同上
M-15			同上
M-16		同上	

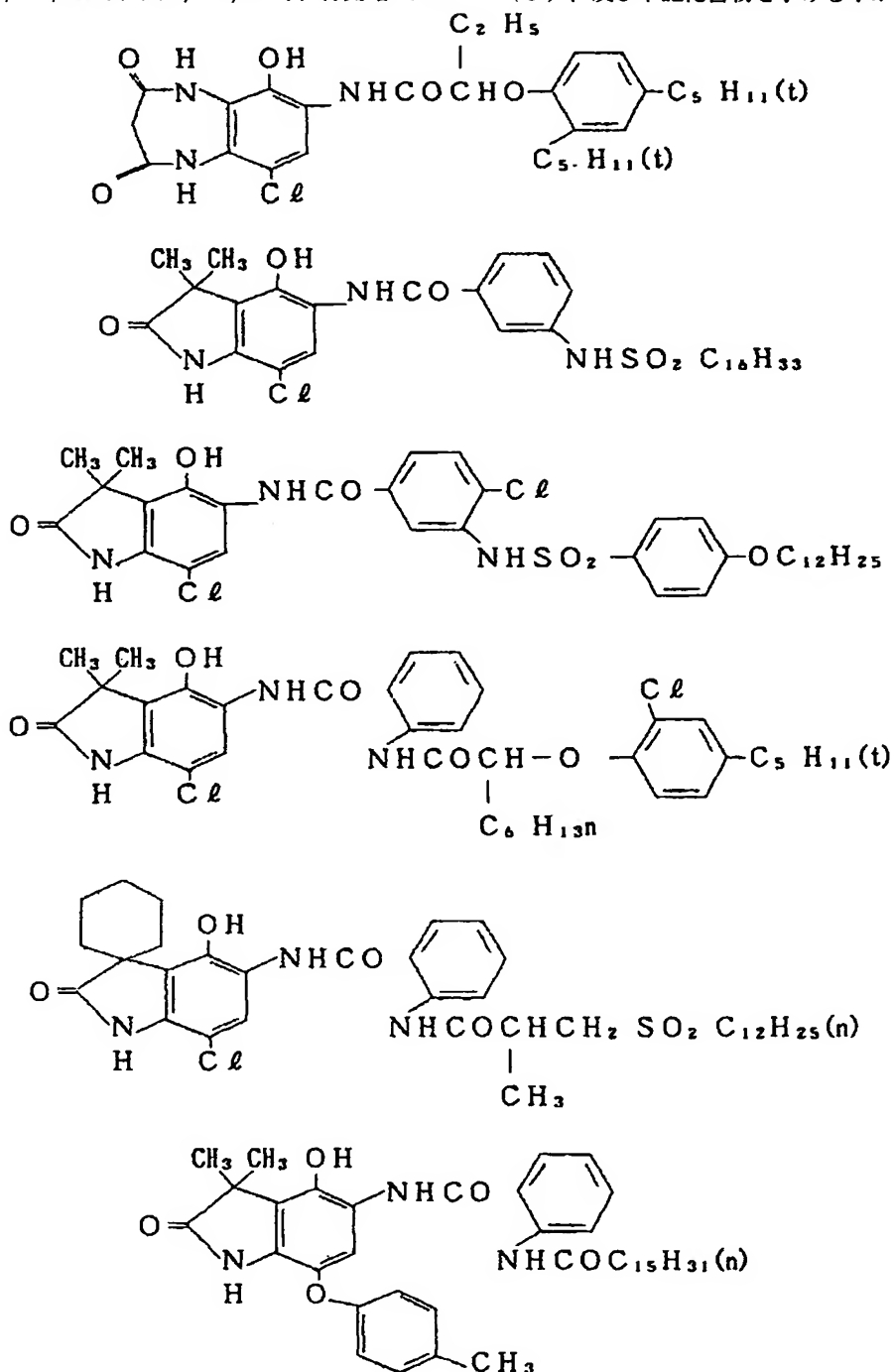
シアンカブラーとしては、フェノール系シアンカブラーとナフトール系シアンカブラーが最も代表的である。フェノール系シアンカブラーとしては、米国特許2,369,929号、同4,518,687号、同4,511,647号や同3,772,002号などに記載の、フェノール核の2位にアシルアミノ基をもち、かつ5位にアルキル基をもつもの（ポリマーカブラーも含む）があり、その代表的具体例としては、カナダ特許625,822号に記載の実施例2のカブラー、米国特許3,772,002号に記載の化合物(1)、同4,564,590号に

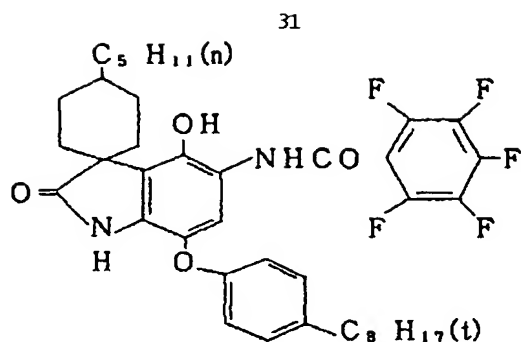
記載の化合物（I-4）や（I-5）、特開昭61-39045号に記載の化合物（1）、（2）、（3）や（24）、同62-70846号に記載の化合物（C-2）を挙げる事ができる。

フェノール系シアンカブラーとしては、また米国特許2,772,162号、同2,895,826号、同4,334,011号、同4,500,653号や特開昭59-164555号に記載の2,5-シアシルアミノフェノール系カブラーがあり、その代表的具体例としては、米国特許2,895,826号に記載の化合物(V)、同4,5

57,999号に記載の化合物(17)、同4,565,777号に記載の化合物(2)や(12)、同4,124,396号に記載の化合物(4)、同4,613,564号に記載の化合物(I-19)等を挙げる事ができる。
フェノール系シアンカブラーとしては、また米国特許4,327,173号、同4,564,586号、同4,430,423号、特開昭61-*

* 390441号や特願昭61-100222号に記載の、含窒素複素環がフェノール核に縮合したものがあり、その代表的具体例としては、米国特許4,327,173号に記載のカブラー(1)や(3)、同4,564,586号に記載の化合物(3)と(16)、同4,430,423号に記載の化合物(1)や(3)、及び下記化合物を挙げる事ができる。





フェノール系シアンカブラーとしては、その他米国特許4,333,999号、同4,451,559号、同4,444,872号、同4,427,767号、同4,579,813号、欧州特許(EP) 067,689B1号などに記載のウレイド系カブラーがあり、その代表的具体例としては、米国特許4,333,999号に記載のカブラー(7)、同4,451,559号に記載のカブラー(1)、同4,444,872号に記載のカブラー(14)、同4,427,767号に記載のカブラー(3)、同4,609,619号に記載のカブラー(6)や(24)、同4,579,813号に記載のカブラー(1)や(11)、欧州特許第(EP) 067,689B1号に記載のカブラー(45)や(50)、特開昭61-42658号に記載のカブラー(3)等を挙げる事ができる。

ナフトール系シアンカブラーとしては、そのナフトール核の2位にN-アルキル-N-アリアルカルバモイル基をもつもの(例えば米国特許2,313,586号)、2位にアルキルカルバモイル基をもつもの(例えば米国特許2,474,293号、同4,282,312号)、2位にアリアルカルバモイル基をもつもの(例えば特公昭50-14523号)、5位にカルボンアミド又はスルホンアミド基をもつもの(例えば特開昭60-237448号、同61-145557号、同61-153640号)、やアリアルオキシ離脱基をもつもの(例えば米国特許3,476,563号)、置換アルコキシ離脱基をもつもの(例えば米国特許4,296,199号)、グリコール酸離脱基をもつもの(例えば特公昭60-39217号)などがある。本発明を用いて作られる感光材料は、色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含有してもよい。

その他、色素画像安定化剤として、例えば特開昭59-125732号や特開昭60-262159号明細書などに記載のカテコール誘導体も用いる事ができる。

本発明を用いて作られる感光材料には、親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでもよい。例えば、アリアル基で置換されたベンゾトリアゾール化合物(例えば米国特許3,533,794号に記載のもの)、4-チアゾリドン化合物(例えば米国特許3,314,794号、同3,352,681号に記載のもの)、ベンゾフェノン化合物(例えば特開昭46-2784号に記載のもの)、ケイヒ酸エステル化合物(例えば米国特許3,705,805号、同3,707,375号に記載のもの)、ブタジエン化合物(例えば米国特許4,045,229号に記載

32

のもの)、あるいは、ベンゾオキシドール化合物(例えば米国特許3,700,455号に記載のもの)を用いることができる。紫外線吸収性のカブラー(例えば α -ナフトール系のシアン色素形成カブラー)や、紫外線吸収性のポリマーなどを用いてもよい。これらの紫外線吸収剤は特定の層に媒染されていてもよい。

本発明に用いて作られた感光材料には、親水性コロイド層にフィルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で水溶性染料を含有していてもよい。このような染料には、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアン染料、シアン染料及びアゾ染料が包含される。なかでもオキソノール染料、ヘミオキソノール染料及びメロシアン染料が有用である。

本発明の感光材料の乳剤層に用いることのできる結合剤または保護コロイドとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、それ以外の親水性コロイドも単独あるいはゼラチンと共に用いることができる。

本発明においてゼラチンは石灰処理されたものでも、酸を使用して処理されたものでもどちらでもよい。ゼラチンの製法の詳細はアーサー・ヴァイス著、ザ・マクロモレキュラー・ケミストリー・オブ・ゼラチン、(アカデミック・プレス、1964年発行)に記載がある。

本発明に用いる支持体としては通常、写真感光材料に用いられているセルロースナイトレースフィルム、セルロースアセテートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、ポリスチレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、その他これらの積層物、薄ガラスフィルム、紙、等がある。バライタ又は α -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンブテンコポリマー等、炭素原子2~10の α -オレフィンのポリマーを塗布またはラミネートした紙、TiO₂のような反射材料を含む塩化ビニル樹脂、特公昭47-19068号に示されるような表面を粗面化することによつて他の高分子物質との密着性を良好したプラスチックフィルム等の支持体も良好な結果を与える。また、紫外線硬化性の樹脂を使用する事もできる。これらの支持体は、感光材料の目的に応じて透明なもの又は不透明なものを選択する。また染料又は顔料を添加して着色透明にすることもできる。

不透明支持体には、紙の如く元来不透明なもののほか、透明フィルムに染料や酸化チタンの如き顔料等を加えたもの、或は特公昭47-19068号に示されるような方法で表面処理したプラスチックフィルム等も含まれる。支持体には下塗り層を設けるのが普通である。接着性を更に良好させるため支持体表面をコロナ放電、紫外線照射、火焰処理等の予備処理をしてもよい。

本発明のカラー写真をつくるのに適用できるカラー感光材料は、普通のカラー感光材料、とくにプリント用カラ

10

20

30

40

50

一感光材料が好適である。

本発明の感光材料の現像処理には、黒白現像液及び／又は発色現像液が用いられる。発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、*p*-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては3-メチル-4-アミノ-N,N-ジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくは

ートルエンスルホン酸塩などが挙げられる。これらの化合物は目的に応じ2種以上併用することもできる。

発色現像液は、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のようなpH緩衝剤、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはカブリ防止剤などを含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩ヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類、トリエチレンジアミン(1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン)類の如き各種保恒剤、エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤、ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドのようなカブラセ剤、1-フェニル-3-ピラゾリドンのような補助現像主薬、粘性付与剤、アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸、ニトリロ-N,N,N'-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N,N,N',N'-テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-ジ(o-ヒドロキシフェニル酢酸)及びそれらの塩を代表例として上げることができる。

また反転処理を実施する場合は通常黒白現像を行ってから発色現像する。この黒白現像液には、ヒドロキノンなどのジヒドロキシベンゼン類、1-フェニル-3-ピラゾリドンの3-ピラゾリドン類またはN-メチル-p-アミノフェノールなどのアミノフェノール類など公知の黒白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。

これらの発色現像液及び黒白現像液のpHは9~12である

ことが一般的である。またこれらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3l以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより500ml以下にすることもできる。補充量を低減する場合には処理槽の空気との接触面積を小さくすることによつて液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。また現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより補充量を低減することもできる。

10 発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時にこなわれてもよいし(漂白定着処理)、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば鉄(III)、コバルト(III)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロ化合物等が用いられる。代表的漂白剤としてはフェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄(II)もしくはコバルト(III)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などのアミノポリカルボン酸類もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの錯塩、過硫酸塩、臭素酸塩、過マンガン酸塩、ニトロベンゼン類などを用いることができる。これらのうちエチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩を始めとするアミノポリカルボン酸鉄(II)錯塩及び過硫酸塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらにアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩は漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄(III)錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液のpHは通常5.5~8であるが、処理の迅速化のために、さらに低いpHで処理することもできる。

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：米国特許第3,893,858号、西独特許第1,290,812号、同2,059,988号、特開昭53-32,736号、同53-57,831号、同53-37,418号、同53-72,623号、同53-95,630号、同53-95,631号、同53-10,4232号、同53-124,424号、同53-141,623号、同53-28,426号、リサーチ・ディスクロージャーNo.17,129号(1978年7月)などに記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭50-140,129号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭45-8,506号、特開昭52-20,832号、同53-32,735号、米国特許第3,706,561号に記載のチオ尿素誘導体；西独特許第1,127,715号、特開昭58-16,235号に記載の沃化物；西独特許第966,410号、同

2,748,430号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭45-8836号記載のポリアミン化合物；その他特開昭49-42,434号、同49-59,644号、同53-94,927号、同54-35,727号、同55-26,506号、同58-163,940号記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでもメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第3,893,858号、西特許第1,290,812号、特開昭53-95,630号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第4,552,834号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときこれらの漂白促進剤は特に有効である。

定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩等を挙げることができるが、チオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウム塩が最も広範に使用できる。漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩や重亜硫酸塩あるいはカルボニル重亜硫酸付加物が好ましい。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）、用途、更には水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流等の補充方式、その他種々の条件によつて広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers 第64巻、P.248-253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理において、このような問題の解決策として、特願昭61-131,632号に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8,542号に記載のイソシアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、その他ベンゾトリアゾール等、堀口博著「防菌防黴剤の化学」、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」に記載の殺菌剤を用いることもできる。

本発明の感光材料の処理における水洗水のpHは、4-9であり、好ましくは5-8である。水洗水温、水洗時間も、感光材料の特性、用途等で種々設定し得るが、一般には、15-45℃で20秒-10分、好ましくは25-40℃で30秒-5分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代り、直接安定液によつて処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭57-8,543号、58-14,834号、60-220,345号に記載の公知の

方法はすべて用いることができる。

又、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もあり、その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、ホルマリンと界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。この安定浴にも各種キレート剤や防黴剤を加えることもできる。

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程等他の工程において再利用することもできる。

10 本発明のハロゲン化銀カラー感光材料には処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵しても良い。内蔵するためには、発色現像主薬の各種ブレカーサーを用いるのが好ましい。例えば米国特許第3,342,597号記載のインドアニリン系化合物、同第3,342,599号、リサーチ・ディスクロージャー14,850号及び同15,159号記載のシツフ塩基型化合物、同13,924号記載のアルドール化合物、米国特許第3,719,492号記載の金属塩錯体、特開昭53-135,628号記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

20 本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の1-フェニル-3-ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は特開昭56-64,339号、同57-14,4547号、および同58-115,438号等記載されている。

本発明における各種処理液は10℃-50℃において使用される。通常は33℃-38℃の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。また、感光材料の節銀のため西独特許第2,226,770号または米国特許第3,674,499号に記載のコバルト補力もしくは過酸化水素補力を用いた処理を行ってもよい。

30 本発明のハロゲン化銀写真感光材料の優れた特長を遺憾なく発揮するには、本発明に係わるハロゲン化銀粒子と、芳香族第一級アミン発色現像主薬の酸化体とのカップリング反応により色素を形成するカプラーの少なくとも一種を含む感光層を少なくとも一層反射支持体上に有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を、実質的にベンジルアルコールを含まず、かつ0.002モル/l以下の臭素イオンを含む発色現像液にて2分30秒以下の現像時間で処理することが好ましい。

上に述べた「実質的にベンジルアルコールを含まず」とは、発色現像液1ℓ当たり2ml以下を意味し、好ましくは0.5ml以下、最も好ましくは全く含まれない事を意味する。

実施例1

石灰処理ゼラチン32gを蒸留水1000mlに添加し、40℃にて溶解後、塩化ナトリウム3.3gを添加して温度を52℃に上昇させた。この溶液にN,N'-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン（1%水溶液）を3.2ml添加した。続い

て硝酸銀32.0qを蒸溜水200mlに溶解した液と塩化ナトリウム11.0qを蒸溜水200mlに溶解した液とを、52℃を保ちながら14分間かけて前記の液に添加混合した。さらに硝酸銀128.0qを蒸溜水560mlに溶解した液と塩化ナトリウム44.0qを蒸溜水560mlに溶解した液とを、52℃を保ちながら20分間かけて添加混合した。硝酸銀水溶液と塩化ナトリウム水溶液の添加終了した1分後に、2-[5-フェニル-2-{2-[5-フェニル-3-(2-スルホナトエチル)ベンゾオキサゾリン-2-イリデンメチル]-1-ブテニル}-3-ベンゾオキサゾリオ]エタ

タンスルホン酸ビリジニウム塩286.7mqを加えた。52℃で15分間保った後、40℃に降温し脱塩および水洗を施した。更に、石灰処理ゼラチン90.0qを加え、塩化ナトリウムを用いてpAqを7.2に調整した後、トリエチルチオ尿素2.0mqを加えて58℃で最適に化学増感を行った。得られた塩化銀乳剤を乳剤A-1とした。

乳剤A-1とは、2回目に添加する塩化ナトリウム水溶液中にヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム0.046mqを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤A-2とした。

次に、石灰処理ゼラチン32qを蒸溜水1000mlに添加し、40℃にて溶解後、塩化ナトリウム3.3qを添加して温度を52℃に上昇させた。この溶液にN,N'-ジメチルイミダゾ

リジン-2-チオン(1%水溶液)を3.2ml添加した。続いて硝酸銀32.0qを蒸溜水200mlに溶解した液と臭化カリウム0.27qおよび塩化ナトリウム10.9qを蒸溜水200mlに溶解した液とを、52℃を保ちながら14分間かけて前記の液に添加混合した。さらに硝酸銀128.0qを蒸溜水560mlに溶解した液と臭化カリウム1.08qおよび塩化ナトリウム43.5qを蒸溜水560mlに溶解した液とを、52℃を保ちながら20分間かけて添加混合した。硝酸銀水溶液とハロゲン化アルカリ水溶液の添加終了した1分後に、2-[5-フェニル-2-{2-[5-フェニル-3-(2-スルホナトエチル)ベンゾオキサゾリン-2-イリデンメチル]-1-ブテニル}-3-ベンゾオキサゾリオ]エタ

タンスルホン酸ビリジニウム塩286.7mqを加えた。52℃で15分間保った後、40℃に降温し脱塩および水洗を施した。さらに石灰処理ゼラチン90.0qを加え、塩化ナトリウムを用いてpAqを7.2に調整した後、トリエチルチオ尿素2.0mqを加えて58℃で最適に化学増感を行った。得られた塩臭化銀(臭化銀1.2モル%)乳剤を乳剤B-1とした。

乳剤B-1とは、2回目に添加するハロゲン化アルカリ水溶液中に、ヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム0.046mqを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤B-2とした。

次に、石灰処理ゼラチン32qを蒸溜水1000mlに添加し、40℃にて溶解後、塩化ナトリウム3.3qを添加して温度を52℃に上昇させた。この溶液にN,N'-ジメチルイミダゾ

10

20

30

40

50

続いて硝酸銀29.6qを蒸溜水200mlに溶解した液と、塩化ナトリウム8.0qを蒸溜水146mlに溶解した液とを、52℃を保ちながら同時に添加を開始して、硝酸銀水溶液は12分57秒間で、塩化ナトリウム水溶液は10分11秒で前記の液に添加混合した。さらに、硝酸銀2.4qを蒸溜水20mlに溶解した液と臭化カリウム1.35qおよび塩化ナトリウム0.17qを蒸溜水20mlに溶解した液とを、52℃を保ちながら5分間かけて添加混合した。続いて、硝酸銀128.0qを蒸溜水560mlに溶解した液と塩化ナトリウム44.0qを蒸溜水560mlに溶解した液とを52℃を保ちながら、20分間かけて添加混合した。硝酸銀水溶液と塩化ナトリウム水溶液の添加終了した1分後に、2-[5-フェニル-2-{2-[5-フェニル-3-(2-スルホナトエチル)ベンゾオキサゾリン-2-イリデンメチル]-1-ブテニル}-3-ベンゾオキサゾリオ]エタ

タンスルホン酸ビリジニウム塩286.7mqを加えた。52℃で15分間保った後、40℃に降温し脱塩および水洗を施した。更に、石灰処理ゼラチン90.0qを加え、塩化ナトリウムを用いてpAqを7.2に調整した後、トリエチルチオ尿素2.0mqを加えて58℃で最適に化学増感を行った。得られた塩臭化銀(臭化銀1.2モル%)乳剤を乳剤C-1とした。

乳剤C-1とは、3回目に添加する塩化ナトリウム水溶液中にヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム0.046mqを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤C-2とした。

また、乳剤C-1とは、2回目に添加するハロゲン化アルカリ水溶液中にヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム0.91mqを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤C-3とした。

次に、石灰処理ゼラチン32qを蒸溜水1000mlに添加し、40℃にて溶解後、塩化ナトリウム3.3qを添加して温度を52℃に上昇させた。この溶液にN,N'-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン(1%水溶液)を3.2ml添加した。続いて硝酸銀32.0qを蒸溜水200mlに溶解した液と、塩化ナトリウム11.0qを蒸溜水200mlに溶解した液とを、52℃を保ちながら14分間かけて前記の液に添加混合した。さらに硝酸銀125.6qを蒸溜水560mlに溶解した液と塩化ナトリウム41.0qを蒸溜水532mlに溶解した液とを、52℃を保ちながら同時に添加を開始して、硝酸銀水溶液は19分38秒間で塩化ナトリウム水溶液は18分38秒間で前記の液に添加混合した。続いて、硝酸銀2.4qを蒸溜水20mlに溶解した液と臭化カリウム1.35qおよび塩化ナトリウム0.17qを蒸溜水20mlに溶解した液とを、52℃を保ちながら5分間かけて添加混合した。硝酸銀水溶液とハロゲン化アルカリ水溶液の添加終了した1分後に、2-[5-フェニル-2-{2-[5-フェニル-3-(2-スルホナトエチル)ベンゾオキサゾリン-2-イリデンメチル]-1-ブテニル}-3-ベンゾオキサゾリオ]エタ

更に、石灰処理ゼラチン90.0qを加え、塩化ナトリウムを用いてpAqを7.2に調整した後、トリエチルチオ尿素2.0mqを加えて58°Cで最適に化学増感を行った。得られた塩臭化銀乳剤（臭化銀1.2モル%）を乳剤D-1とした。

乳剤D-1とは、2回目に添加する塩化ナトリウム水溶液中にヘキサクロロイリジウム（IV）酸カリウム0.046mqを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤D-2とした。

また、乳剤D-1とは、3回目に添加するハロゲン化アルカリ水溶液中にヘキサクロロイリジウム（IV）酸カリウム0.91mqを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤D-3とした。

次に、石灰処理ゼラチン32qを蒸留水1000mlに添加し、40°Cにて溶解後、塩化ナトリウム3.3qを添加して温度を52°Cに上昇させた。この溶液にN,N'-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン（1%水溶液）を3.2ml添加した。

続いて硝酸銀32.0qを蒸留水200mlに溶解した液と塩化ナトリウム11.0qを蒸留水200mlに溶解した液とを、52°Cを保ちながら14分間かけて前記の液に添加混合した。さらに硝酸銀125.6qを蒸留水560mlに溶解した液と塩化ナトリウム41.0qを蒸留水560mlに溶解した液とを、52°Cを保ちながら20分間かけて添加混合した。硝酸銀水溶液と塩化ナトリウム水溶液の添加終了した1分後に、2-[5-フェニル-2-{2-[5-フェニル-3-(2-スルホナトエチル)ベンゾオキサゾリン-2-イリデンメチル]-1-ブテニル}-3-ベンゾオキサゾリオ]エタンスルホン酸ビリジニウム塩286.7mqを加えた。52°Cで15分間保った後、さらに、硝酸銀2.4qを蒸留水20mlに溶解した液と、臭化カリウム1.35qおよび塩化ナトリウム0.17qを蒸留水20mlに溶解した液とを52°Cを保ちながら5分間かけて添加混合した。その後、40°Cに降温し脱塩および水洗を施した。さらに、石灰処理ゼラチン90.0qを加え塩化ナトリウムを用いてpAqを7.2に調整した後、トリエチルチオ尿素2.0mqを加えて58°Cで最適に化学増感を行った。得られた塩臭化銀（臭化銀1.2モル%）乳剤を乳剤E-1とした。

乳剤E-1とは、2回目に添加する塩化ナトリウム水溶液中にヘキサクロロイリジウム（IV）酸カリウム0.046mqを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤E-2とした。

また、乳剤E-1とは、3回目に添加するハロゲン化アルカリ水溶液中にヘキサクロロイリジウム（IV）酸カリウム0.91mqを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤E-3とした。

次に、石灰処理ゼラチン32qを蒸留水1000mlに添加し、40°Cにて溶解後、塩化ナトリウム3.3qを添加して温度を52°Cに上昇させた。この溶液にN,N'-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン（1%水溶液）を3.2ml添加した。

続いて硝酸銀32.0qを蒸留水200mlに溶解した液と臭化カ

リウム1.12qおよび塩化ナトリウム10.5qを蒸留水200mlに溶解した液とを、52°Cを保ちながら14分50秒間かけて前記の液に添加混合した。さらに硝酸銀128.0qを蒸留水560mlに溶解した液と臭化カリウム4.48qおよび塩化ナトリウム41.8qを蒸留水560mlに溶解した液とを、52°Cを保ちながら20分間かけて添加混合した。硝酸銀水溶液と塩化ナトリウム水溶液の添加終了した1分後に、2-[5-フェニル-2-{2-[5-フェニル-3-(2-スルホナトエチル)ベンゾオキサゾリン-2-イリデンメチル]-1-ブテニル}-3-ベンゾオキサゾリオ]エタンスルホン酸ビリジニウム塩286.7mqを加えた。52°Cで15分間保った後、40°Cに降温し脱塩および水洗を施した。さらに、石灰処理ゼラチン90.0qを加え塩化ナトリウムを用いてpAqを7.2に調整した後、トリエチルチオ尿素2.0mqを加えて、58°Cで最適に化学増感を行った。得られた塩臭化銀（臭化銀5.0モル%）乳剤を乳剤F-1とした。

乳剤F-1とは、2回目に添加するハロゲン化アルカリ水溶液中にヘキサクロロイリジウム（IV）酸カリウム0.046mqを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤F-2とした。

次に、石灰処理ゼラチン32qを蒸留水1000mlに添加し、40°Cにて溶解後、塩化ナトリウム3.3qを添加して温度を52°Cに上昇させた。この溶液にN,N'-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン（1%水溶液）を3.2ml添加した。

続いて硝酸銀32.0qを蒸留水200mlに溶解した液と塩化ナトリウム11.0qを蒸留水200mlに溶解した液とを、52°Cを保ちながら14分間かけて前記の液に添加混合した。さらに硝酸銀118.0qを蒸留水520mlに溶解した液と塩化ナトリウム38.4qを蒸留水492mlに溶解した液とを、52°Cを保ちながら同時に添加を開始して、硝酸銀水溶液は18分26秒間で塩化ナトリウム水溶液は17分26秒間で前記の液に添加混合した。さらに硝酸銀10.0qを蒸留水60mlに溶解した液と、臭化カリウム5.6qおよび塩化ナトリウム0.69qを蒸留水60mlに溶解した液とを、52°Cを保ちながら20分間かけて添加混合した。硝酸銀水溶液とハロゲン化アルカリ水溶液の添加終了した1分後に、2-[5-フェニル-2-{2-[5-フェニル-3-(2-スルホナトエチル)ベンゾオキサゾリン-2-イリデンメチル]-1-ブテニル}-3-ベンゾオキサゾリオ]エタンスルホン酸ビリジニウム塩286.7mqを加えた。52°Cで15分間保った後、40°Cに降温し脱塩および水洗を施した。さらに、石灰処理ゼラチン90.0qを加え塩化ナトリウムを用いてpAqを7.2に調整した後、トリエチルチオ尿素2.0mqを加えて、58°Cで最適に化学増感を行った。得られた塩臭化銀（臭化銀5.0モル%）乳剤を乳剤G-1とした。

乳剤G-1とは、2回目に添加する塩化ナトリウム水溶液中にヘキサクロロイリジウム（IV）酸カリウム0.046mqを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤

G-2とした。

また、乳剤G-1とは、3回目に添加するハロゲン化アルカリ水溶液中にヘキサクロイリジウム(IV)酸カリウム0.91mqを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤G-3とした。

次に、石灰処理ゼラチン32qを蒸溜水1000mlに添加し、40°Cにて溶解後、塩化ナトリウム3.3qを添加して温度を52°Cに上昇させた。この溶液にN,N'-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン(1%水溶液)を3.2ml添加した。

続いて硝酸銀32.0qを蒸溜水200mlに溶解した液と臭化カリウム4.48qおよび塩化ナトリウム8.81qを蒸溜水200mlに溶解した液とを、52°Cを保ちながら17分30秒間かけて前記の液に添加混合した。さらに硝酸銀128.0qを蒸溜水560mlに溶解した液と臭化カリウム17.9qおよび塩化ナトリウム35.2qを蒸溜水560mlに溶解した液とを、52°Cを保ちながら20分間かけて添加混合した。硝酸銀水溶液とハロゲン化アルカリ水溶液の添加終了した1分後に、2-[5-フェニル-2-{2-[5-フェニル-3-(2-スルホナトエチル)ベンゾオキサゾリン-2-イリデンメチル]-1-ブテニル}-3-ベンゾオキサゾリオ]エタンスルホン酸ビリジニウム塩286.7mqを加えた。52°Cで15分間保った後、40°Cに降温し脱塩および水洗を施した。さらに石灰処理ゼラチン90.0qを加え塩化ナトリウムを用いてpAqを7.2に調整した後、トリエチルチオ尿素2.0mqを加えて、58°Cで最適に化学増感を行った。得られた塩臭化銀(臭化銀20.0モル%)乳剤を乳剤H-1とした。

乳剤H-1とは、2回目に添加する塩化ナトリウム水溶液中にヘキサクロイリジウム(IV)酸カリウム0.046mqを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤H-2とした。

次に、石灰処理ゼラチン32qを蒸溜水1000mlに添加し、40°Cにて溶解後、塩化ナトリウム3.3qを添加して温度を52°Cに上昇させた。この溶液にN,N'-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン(1%水溶液)を3.2ml添加した。続いて硝酸銀32.0qを蒸溜水200mlに溶解した液と塩化ナトリウム11.0qを蒸溜水200mlに溶解した液とを、52°Cを保ちながら14分間かけて前記の液に添加混合した。さらに硝酸銀88.0qを蒸溜水385mlに溶解した液と塩化ナトリウム28.1qを蒸溜水357mlに溶解した液とを、52°Cを保ちながら同時に添加を開始して、硝酸銀水溶液は13分45秒間で、塩化ナトリウム水溶液は12分45秒間で前記の液に添加混合した。さらに硝酸銀40.0qを蒸溜水60mlに溶解した液と、臭化カリウム22.4qおよび塩化ナトリウム2.75qを蒸溜水175mlに溶解した液とを、52°Cを保ちながら40分間かけて添加混合した。硝酸銀水溶液とハロゲン化アルカリ水溶液の添加終了した1分後に、2-[5-フェニル-2-{2-[5-フェニル-3-(2-スルホナトエチル)ベンゾオキサゾリン-2-イリデンメチル]-1-ブテニル}-3-ベンゾオキサゾリオ]エタ

ンスルホン酸ビリジニウム塩286.7mqを加えた。52°Cで15分間保った後、40°Cに降温し脱塩および水洗を施した。さらに石灰処理ゼラチン90.0qを加え塩化ナトリウムを用いてpAqを7.2に調整した後、トリエチルチオ尿素2.0mqを加えて、58°Cで最適に化学増感を行った。得られた塩臭化銀乳剤を乳剤I-1とした。

乳剤I-1とは、2回目に添加する塩化ナトリウム水溶液中にヘキサクロイリジウム(IV)酸カリウム0.046mqを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤I-2とした。

また、乳剤I-1とは、3回目に添加するハロゲン化アルカリ水溶液中にヘキサクロイリジウム(IV)酸カリウム0.91mqを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤I-3とした。

こうして調製した、A-1からI-3までの23種類のハロゲン化銀乳剤について、電子顕微鏡写真から粒子の形状、粒子サイズおよび粒子サイズ分布を求めた。A-1からI-3までの乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子はいずれも立方体であった。粒子サイズは粒子の投影面積と等価な円の直径の平均値を以て表し、粒子サイズ分布は粒子径の標準偏差を平均粒子サイズで割った値を用いた。これ等の結果を第1表に示した。

次いで、ハロゲン化銀結晶からのX線回折を測定することにより、乳剤粒子のハロゲン組成を決定した。単色化されたCuK α 線を線源とし、(200)面からの回折線の回折角度を詳細に測定した。ハロゲン組成が均一な結晶からの回折線は単一のピークを与えるのに対し、組成の異なる局在相を有する結晶からの回折線はそれらの組成に対応した複数のピークを与える。測定されたピーク的回折角から格子定数を算出することで、結晶を構成するハロゲン化銀のハロゲン組成を決定することが出来る。結果を第2表にまとめた。

第 1 表

乳剤	形状	粒子サイズ(分布)
A-1	立方体	0.51 μ (0.08)
A-2	//	0.51 μ (0.08)
B-1	//	0.50 μ (0.09)
B-2	//	0.50 μ (0.09)
C-1	//	0.51 μ (0.08)
C-2	//	0.51 μ (0.08)
C-3	//	0.51 μ (0.08)
D-1	//	0.51 μ (0.09)
D-2	//	0.51 μ (0.09)
D-3	//	0.51 μ (0.09)
E-1	//	0.51 μ (0.08)
E-2	//	0.51 μ (0.08)
E-3	//	0.51 μ (0.08)
F-1	//	0.48 μ (0.10)
F-2	//	0.48 μ (0.10)

乳剤	形状	粒子サイズ(分布)
G-1	〃	0.51 μ (0.10)
G-2	〃	0.51 μ (0.10)
G-3	〃	0.51 μ (0.10)
H-1	〃	0.50 μ (0.10)
H-2	〃	0.50 μ (0.10)

*

乳剤	形状	粒子サイズ(分布)
I-1	〃	0.51 μ (0.11)
I-2	〃	0.51 μ (0.11)
I-3	〃	0.51 μ (0.11)

*

第 2 表

乳剤	主ピーク	副ピーク	備考	
			臭化銀局在相	イリジウムの添加時期
A-1	Cl 100%	—	無し	—
A-2	Cl 100%	—	無し	AgCl 100% 相形成時
B-1	Cl 98.8%(Br1.2%)	—	無し	—
B-2	Cl 98.8%(Br1.2%)	—	無し	AgCl 98.8% 相形成時
C-1	Cl 100%	Cl 76%~90%	有り	—
C-2	Cl 100%	Cl 76%~90%	有り	AgCl 100% 相形成時
C-3	Cl 100%	Cl 76%~90%	有り	局在相形成時
D-1	Cl 100%	Cl 68%~90%	有り	—
D-2	Cl 100%	Cl 68%~90%	有り	AgCl 100% 相形成時
D-3	Cl 100%	Cl 68%~90%	有り	局在相形成時
E-1	Cl 100%	Cl 61%~90%	有り	—
E-2	Cl 100%	Cl 61%~90%	有り	AgCl 100% 相形成時
E-3	Cl 100%	Cl 61%~90%	有り	局在相形成時
F-1	Cl 95.0%(Br5.0%)	—	無し	—
F-2	Cl 95.0%(Br5.0%)	—	無し	AgCl 95.0% 相形成時
G-1	Cl 100%	Cl 49%~85%	有り	—
G-2	Cl 100%	Cl 49%~85%	有り	AgCl 100% 相形成時
G-3	Cl 100%	Cl 49%~85%	有り	局在相形成時
H-1	Cl 80.0%(Br20%)	—	無し	—
H-2	Cl 80.0%(Br20%)	—	無し	AgCl 80.0% 相形成時
I-1	Cl 100%	Cl 33%~80%	有り	—
I-2	Cl 100%	Cl 33%~80%	有り	AgCl 100% 相形成時
I-3	Cl 100%	Cl 33%~80%	有り	局在相形成時

次に、マゼンタカプラー（a）29.6gおよび色像安定剤（b）5.9g、（c）11.8gに酢酸エチル30.0mlと溶媒（d）38.5mlを加え溶解しこの溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム20mlを含む10%ゼラチン水溶液320mlに乳化分散させた。

このようにして得た乳剤とカプラーの乳化分散物を混合して第3表の組成となるように塗布液を調製し、ポリエチレンで両面ラミネートした紙支持体の上に第3表の層構成で塗布し、23種類の感光材料を作成した。各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。

第 3 表

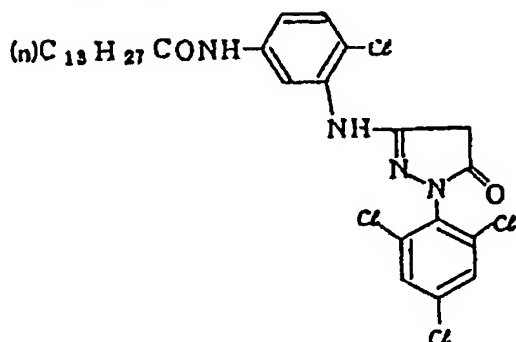
第二層	(保護層) ゼラチン	1.50g/ m^2
第一層	(緑感層) 塩(臭)化銀乳剤 (A-1~I-3) マゼンタカプラー(a) 色像安定剤(b) (c) 溶媒(d) ゼラチン	0.36g/ m^2 (銀量換算) 0.32g/ m^2 0.06g/ m^2 0.13g/ m^2 0.42ml/ m^2 1.00g/ m^2

45

ポリエチレン両面ラミネート支持体

第一層側のポリエチレンにTiO₂と群青を含む

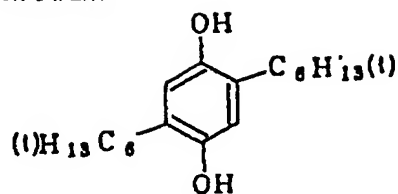
(a) マゼンタカラー



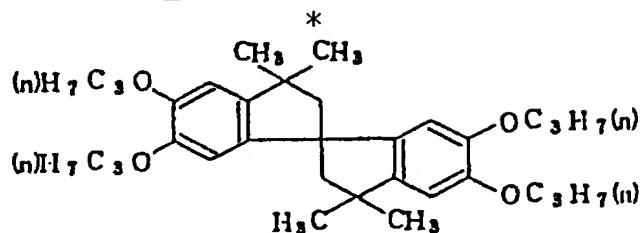
10

46

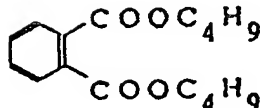
* (b) 色像安定剤



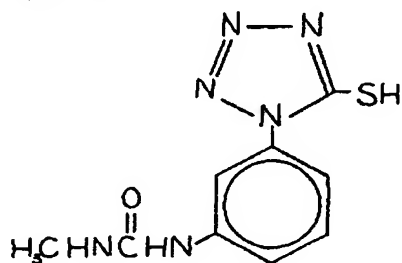
(c) 色像安定剤



(d) 溶媒



また、各塗布液には下記の化合物をハロゲン化銀 1 モル
当り 125mg 添加した。



こうして得た 23 種類の塗布試料（用いた乳剤と同じ名前を付けた。）を用いて、作成した乳剤の性能を試験した。

試料に、光学ウェッジと緑色フィルターを通して 0.5 秒の露光を与え、30 秒後に以下に示す現像工程と現像液を用いて発色現像処理を行った。次に、高照度で短時間の露光を与えた時の性能の変化を調べるために、露光計の照度を 50 倍に増し、0.01 秒の露光を与え、30 秒後に同様の処理を行った。また、乳剤の潜像安定性を調べるために、露光を与えてから（0.5 秒の条件を用いた）現像処

理するまでの時間を 8 分後、60 分後と変化させて同様の処理を行った。

処理工程	温度	時間
カラー現像	35°C	45 秒
漂白定着	30~35°C	45 秒
リンス①	30~35°C	20 秒
リンス②	30~35°C	20 秒
リンス③	30~35°C	20 秒
リンス④	30~35°C	30 秒
乾燥	70~80°C	60 秒

（リンス④→①への 3 タンク向流方式とした。）

各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液

水	800ml
エチレンジアミン-N,N,N,N-	
40 テトラメチレンホスホン酸	1.5q
トリエチレンジアミン（1,4ジアザピシ クロ〔2,2,2〕オクタン）	5.0q
塩化ナトリウム	1.4q
炭酸カリウム	25 q
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミド エチル)-3-メチル-4-アミノアニリン	5.0q
硫酸塩	
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	4.2q
蛍光増白剤（UVITEX CK チバガイギ社）	2.0q
50 水を加えて	1000ml

pH (25°C) 10.10
 漂白定着液
 水 400ml
 チオ硫酸アンモニウム (70%) 100ml
 亜硫酸ナトリウム 18g
 エチレンジアミン四酢酸鉄 (III) アンモニウム 55g
 エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム 3g
 臭化アンモニウム 40g
 氷酢酸 8g
 水を加えて 1000ml
 pH (25°C) 5.5
 リンス液
 イオン交換水 (カルシウム、マグネシウムは各々 3ppm以下)

* こうして作成した処理済み試料の反射濃度を測定し、謂る特性曲線を得た。被り濃度よりも0.5高い濃度を与える露光量の逆数をもって感度とし、試料A-1の0.5秒露光、30秒後処理の感度を100とした相対値で表した。また、感度を求めた露光量から100で0.5増加した露光量に対応する濃度と、感度を求めた点の濃度との差を求め、コントラストとした。次に、各試料の0.5秒露光、30秒後処理の時に濃度2.2を与える露光量における、0.01秒露光30秒後処理での濃度低下を求め、高照度短時間露光での不軌の目安とした。さらに、各試料の0.5秒露光、30秒後処理の時に濃度1.5を与える露光量における、露光後8分処理、60分処理での濃度を求めた。これ等の結果を第4表に示す。

第 4 表

試料	0.5"露光-30"後処理の性能		高照度不軌*1	潜像安定性*2		備考
	相対感度	コントラスト		30"後処理-8'後処理	30"後処理-60'後処理	
A-1	100	1.45	0.96	0.03	0.04	比較
A-2	71	1.39	0.30	0.35	0.52	比較
B-1	112	1.41	0.90	0.02	0.04	比較
B-2	85	1.35	0.28	0.30	0.48	比較
C-1	195	1.29	0.75	0.04	0.05	比較
C-2	148	1.23	0.21	0.34	0.46	比較
C-3	174	1.33	0.05	0.02	0.02	本発明
D-1	200	1.38	0.68	0.03	0.03	比較
D-2	151	1.30	0.18	0.35	0.50	比較
D-3	173	1.42	0.07	0.02	0.03	本発明
E-1	224	1.41	0.61	0.04	0.06	比較
E-2	166	1.33	0.16	0.38	0.52	比較
E-3	199	1.49	0.04	0.00	0.01	本発明
F-1	117	1.34	0.71	0.02	0.02	比較
F-2	91	1.20	0.20	0.29	0.34	比較
G-1	223	1.27	0.67	0.03	0.04	比較
G-2	178	1.20	0.18	0.33	0.46	比較
G-3	195	1.35	0.05	0.01	0.01	本発明
H-1	126	1.22	0.86	0.01	0.01	比較
H-2	105	1.09	0.28	0.32	0.36	比較
I-1	228	1.08	0.80	0.02	0.03	比較
I-2	190	0.98	0.23	0.36	0.39	比較
I-3	204	1.19	0.08	0.02	0.02	本発明

*1と*2とも数値が小さい程好ましい。

結果から明らかなように、臭化銀含有率が20モル%を越える局在相を有せしめることで高い感度を得ることができるが、高照度不軌が大きく、高速プリンター等で露光する場合に弊害となる。また、これに対してイリジウムをドーブすることにより、高照度不軌は改善されるが、潜像安定性が著しく悪化し、実用に供することが困難である。本発明によって初めて、高感度でコントラストが

高く、潜像安定性を損なうことなしに高照度不軌の改良された優れた乳剤を得ることができる。

実施例2

石灰処理ゼラチン32gを蒸溜水1000mlに添加し、40°Cにて溶解後、塩化ナトリウム5.8gを添加して温度を75°Cに上昇させた。この溶液にN,N'-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン (1%水溶液) を3.8ml添加した。続い

て硝酸銀6.4gを蒸留水180mlに溶解した液と塩化ナトリウム2.2gを蒸留水180mlに溶解した液とを、75℃を保ちながら10分間かけて前記の液に添加混合した。さらに硝酸銀153.6gを蒸留水410mlに溶解した液と塩化ナトリウム52.8gを蒸留水410mlに溶解した液とを、75℃を保ちながら35分間かけて添加混合した。硝酸銀水溶液と塩化ナトリウム水溶液の添加終了した1分後に3-[2-[5-クロロ-3-(3-スルホナトプロピル)ベンゾチアゾリン-2-イリデンメチル]-3-ナフト-1,2-d]チアゾリオ}プロパンスルホン酸トリエチルアンモニウム塩172.8mgを加えた。75℃で15分間保った後、40℃に降温し脱塩および水洗を施した。更に、石灰処理ゼラチン90.0gを加え、塩化ナトリウムを用いてpAqを7.2に調整した後、トリエチルチオ尿素1.0mgを加えて58℃で最適に化学増感を行った。得られた塩化銀乳剤を乳剤J-1とした。

乳剤J-1とは2回目に添加する塩化ナトリウム水溶液中にヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム0.021mgを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤J-2とした。

次に、石灰処理ゼラチン32gを蒸留水1000mlに添加し、40℃にて溶解後、塩化ナトリウム5.8gを添加して温度を75℃に上昇させた。この溶液にN,N'-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン(1%水溶液)を3.8ml添加した。

続いて硝酸銀6.4gを蒸留水180mlに溶解した液と臭化カリウム0.054gおよび塩化ナトリウム2.18gを蒸留水180mlに溶解した液とを、75℃を保ちながら10分間かけて前記の液に添加混合した。さらに硝酸銀153.6gを蒸留水410mlに溶解した液と臭化カリウム1.29gおよび塩化ナトリウム52.21gを蒸留水410mlに溶解した液とを、75℃を保ちながら35分間かけて添加混合した。硝酸銀水溶液と塩化ナトリウム水溶液の添加終了した1分後に3-[2-[5-クロロ-3-(3-スルホナトプロピル)ベンゾチアゾリン-2-イリデンメチル]-3-ナフト-1,2-d]チアゾリオ}プロパンスルホン酸トリエチルアンモニウム塩172.8mgを加えた。75℃で15分間保った後、40℃に降温し脱塩および水洗を施した。更に、石灰処理ゼラチン90.0gを加え、塩化ナトリウムを用いてpAqを7.2に調整した後トリエチルチオ尿素1.0mgを加えて58℃で最適に化学増感を行った。得られた塩化銀乳剤を乳剤K-1とした。

乳剤K-1とは2回目に添加する塩化ナトリウム水溶液中にヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム0.021mgを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤K-2とした。

次に、石灰処理ゼラチン32gを蒸留水1000mlに添加し、40℃にて溶解後、塩化ナトリウム5.8gを添加して温度を75℃に上昇させた。この溶液にN,N'-ジメチルイミダゾリジン-2-チオン(1%水溶液)を3.8ml添加した。

続いて硝酸銀6.4gを蒸留水180mlに溶解した液と塩化ナ

トリウム2.2gを蒸留水180mlに溶解した液とを、75℃を保ちながら10分間かけて前記の液に添加混合した。さらに硝酸銀151.2gを蒸留水410mlに溶解した液と塩化ナトリウム47.4gを蒸留水410mlに溶解した液とを、75℃を保ちながら35分間かけて添加混合した。硝酸銀水溶液と塩化ナトリウム水溶液の添加終了した1分後に3-[2-[5-クロロ-3-(3-スルホナトプロピル)ベンゾチアゾリン-2-イリデンメチル]-3-ナフト-1,2-d]チアゾリオ}プロパンスルホン酸トリエチルアンモニウム塩172.8mgを加えた。75℃で15分間保った後、温度を52℃に降温した。その後、硝酸銀2.4gを蒸留水20mlに溶解した液と、臭化カリウム1.35gおよび塩化ナトリウム0.17gを蒸留水20mlに溶解した液とを52℃を保ちながら5分間で添加混合した。40℃に降温し脱塩および水洗を施した。さらに、石灰処理ゼラチン90.0gを加え、塩化ナトリウムを用いてpAqを7.2に調整した後、トリエチルチオ尿素1.0mgを加えて58℃で最適に化学増感を行った。得られた塩化銀乳剤を乳剤L-1とした。乳剤L-1とは2回目に添加する塩化ナトリウム水溶液中にヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム0.240mgを加え、3回目に添加するハロゲン化アルカリ水溶液中にヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム0.160mgを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤L-2とした。

乳剤L-1とは、3回目に添加するハロゲン化アルカリ水溶液中にヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム0.400mgを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤L-3とした。

次に、実施例1で調製した乳剤E-2とは、2回目に添加する塩化ナトリウム水溶液中にヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム0.546mgを加え、3回目に添加するハロゲン化アルカリ水溶液中にヘキサクロロイリジウム(IV)酸カリウム0.364mgを加えたことのみが異なる乳剤を調製し、これを乳剤E-4とした。

次に、実施例1で調製した乳剤A-1、A-2、B-1、B-2、E-1、E-3および上記乳剤E-4とは、2-[5-フェニル-2-{2-[5-フェニル-3-(2-スルホナトエチル)ベンゾオキサゾリン-2-イリデンメチル]-1-ブテニル}-3-ベンゾオキサゾリオ]エタンスルホン酸ピリジニウム塩286.7mgの代わりに、ヨウ化2-[2,4-(2,2-ジメチル-1,3-プロパノ)-5-(6-メチル-3-ベンチルベンゾチアゾリン-2-イリデン)-1,3-ペンタジエニル]-3-エチル-6-メチルベンゾチアゾリウム60.0mgを添加したことのみが異なる、乳剤M-1、M-2、N-1、N-2、O-1、O-3およびO-4をそれぞれ調製した。

こうして調製した乳剤のうち、J-1、J-2、K-1、K-2、L-1、L-2およびL-3について、粒子の形状、粒子サイズおよび粒子サイズ分布を第5表に

まとめた。

また、実施例1と同様に乳剤粒子のハロゲン組成をX線回折より求め、第6表にまとめた。

第 5 表

乳剤	形状	粒子サイズ(分布)
J-1	立方体	1.04 μ (0.07)
J-2	"	1.04 μ (0.07)
K-1	"	0.99 μ (0.08)
K-2	"	0.99 μ (0.08)

*10

乳剤	形状	粒子サイズ(分布)
L-1	"	1.04 μ (0.08)
L-2	"	1.04 μ (0.08)
L-3	"	1.04 μ (0.08)

第 6 表

乳剤	主ピーク	副ピーク	備考	
			臭化銀局在相	イリジウムの添加時期
J-1	Cl 100%	—	無し	—
J-2	Cl 100%	—	無し	AgCl 100% 相形成時
K-1	Cl 98.8%(Br1.2%)	—	無し	—
K-2	Cl 98.8%(Br1.2%)	—	無し	AgCl 98.8% 相形成時
L-1	Cl 100%	Cl 58%~90%	有り	—
L-2	Cl 100%	Cl 58%~90%	有り	AgCl100%相及局在相形成時
L-3	Cl 100%	Cl 58%~90%	有り	局在相形成時
E-4	Cl 100%	Cl 58%~90%	有り	AgCl100%相及局在相形成時

こうして得られた乳剤を用いて、第7表および第8表に示す組成、層構成および乳剤の組合わせで多層塗布し、7種類のカラー感光材料を作成した。塗布液は下記のようにして調製した。

第一層塗布液調製

イエローカブラー(e) 19.1gおよび色像安定剤(f) 4.4gに酢酸エチル27.2mlおよび溶媒(d) 7.9mlを加え、溶解し、この溶液を10%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム8.0mlを含む10%ゼラチン水溶液に乳化分散させた。

一方、第8表に示した塩化銀もしくは塩臭化銀乳剤と、※

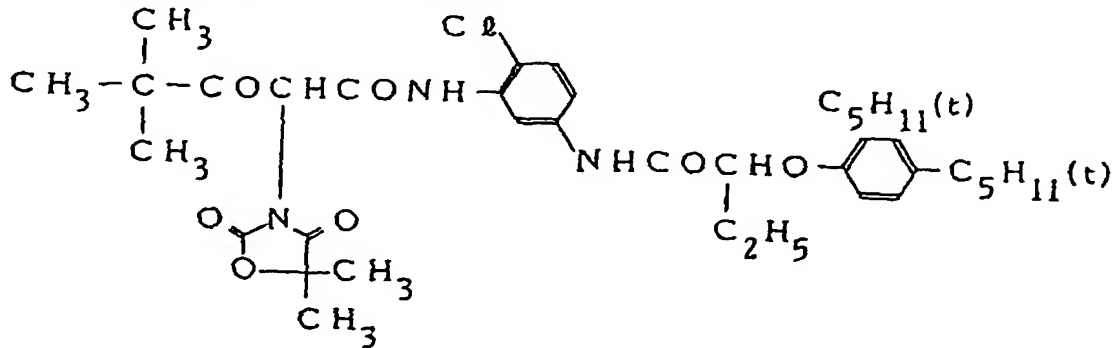
※前記の乳化分散物を混合溶解し、第7表の組成となるように第一層塗布液を調製した。

第二層から第七層用の塗布液も第一層塗布液と同様の方法で調製した。ただし、第五層塗布液に用いた乳化分散物は、乳化分散した後に40°Cで減圧し、酢酸エチルを溜去してから用いた。

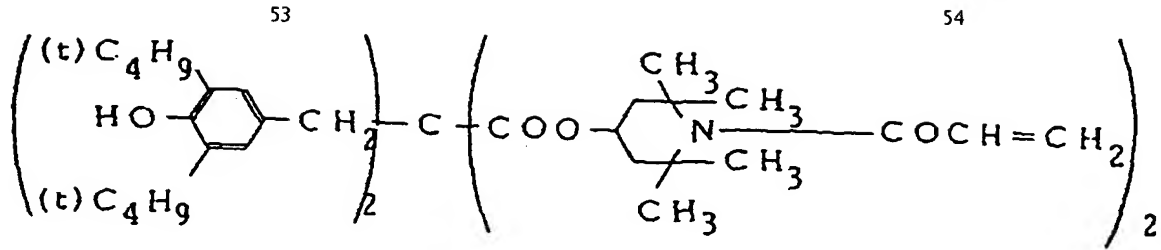
各層のゼラチン硬化剤としては、実施例1に用いたのと同じ化合物を用いた。

本実施例に用いたカブラー等の化合物の構造式は下記の通りである。

(e) イエローカブラー

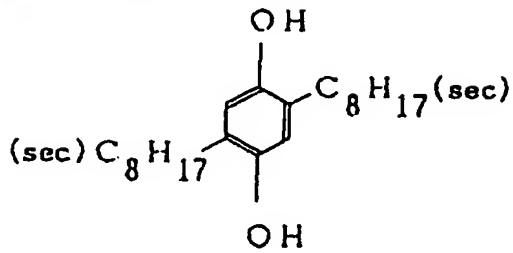


(f) 色像安定剤

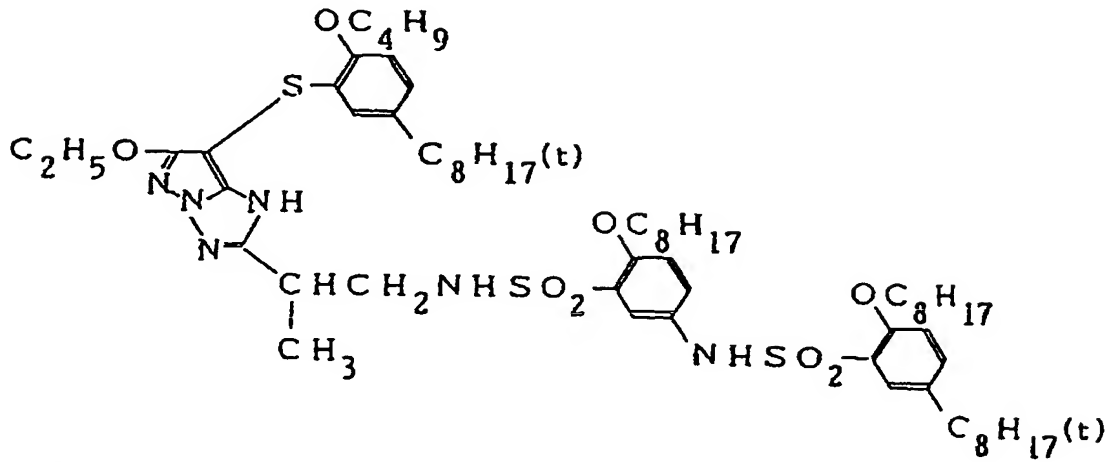


(g) 混色防止剤

* (h) マゼンタカブラー



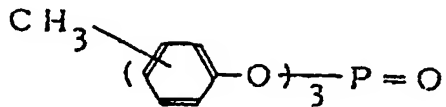
*



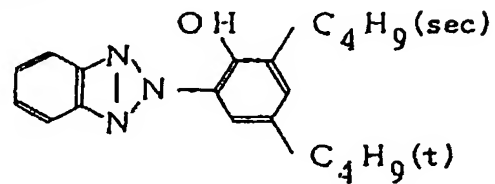
(i) 溶媒

(C₈H₁₇O)₃P=O

および



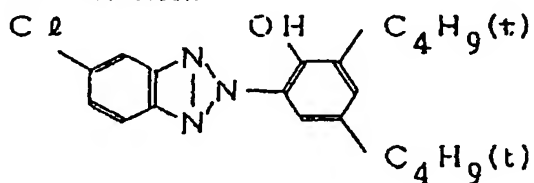
および

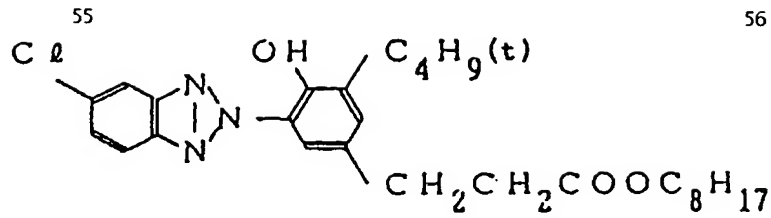


の2:1の混合物(重量比)

および

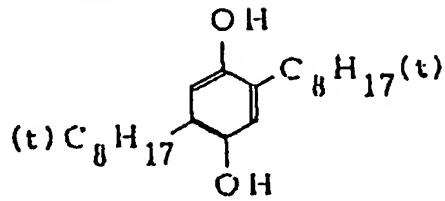
(j) 紫外線吸収剤





の1:5:3の混合物 (モル比)

(k) 混色防止剤

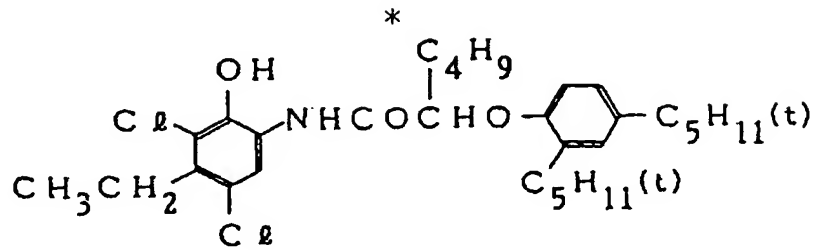


* (1) 溶媒

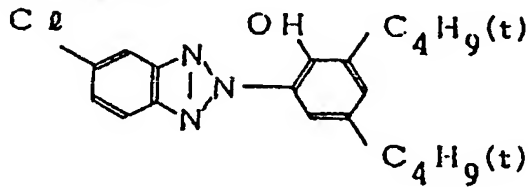
(isoC₉H₈O)₃P=O

(m) シアンカブラー

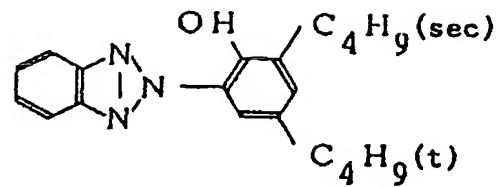
10



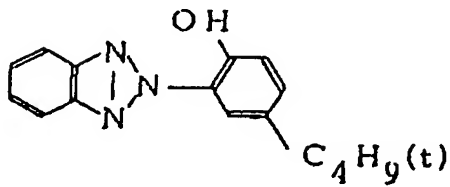
(n) 色像安定剤



※および



および

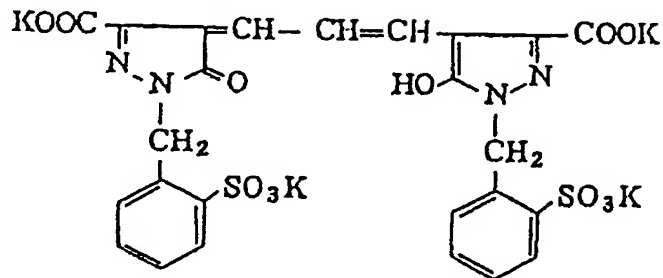


30 の1:3:3の混合物 (モル比)

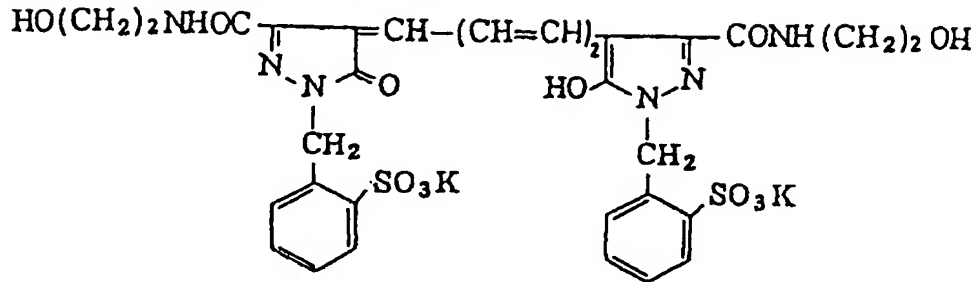
各層のイラジェーション防止染料として以下の化合物を用いた。

※

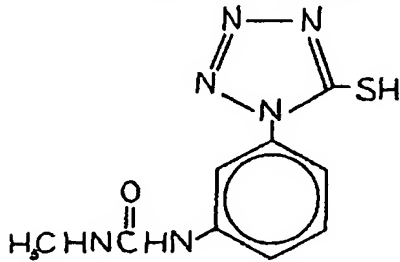
緑感性乳剤層用



赤感性乳剤層用



また、各塗布液には下記の化合物を青感性乳剤層にはハロゲン化銀1モル当り50mq、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層にはハロゲン化銀1モル当り125mq添加した。



第 7 表

層	主な組成	使用量
第七層 (保護層)	ゼラチン ポリビニルアルコールの アクリル変性共重合体(変性 度17%)	1.33g/㎡ 0.17g/㎡
第六層 (紫外線 吸収層)	ゼラチン 紫外線吸収剤(j) 溶媒(l)	0.54g/㎡ 0.21g/㎡ 0.09ml/㎡
第五層 (赤感層)	ハロゲン化銀乳剤(第8表 参照) ゼラチン シアンカブラー(m) 色像安定剤(n) 溶媒(d)	0.24g/㎡ 0.96g/㎡ 0.38g/㎡ 0.17g/㎡ 0.23ml/㎡
第四層 (紫外線 吸収層)	ゼラチン 紫外線吸収剤(j) 混色防止剤(k) 溶媒(l)	1.60g/㎡ 0.62g/㎡ 0.05g/㎡ 0.26ml/㎡
第三層 (緑感層)	ハロゲン化銀乳剤(第8表 参照) ゼラチン マゼンタカブラー(h) 色像安定剤(c) 溶媒(i)	0.16g/㎡ 1.80g/㎡ 0.45g/㎡ 0.20g/㎡ 0.45ml/㎡

層	主な組成	使用量
第二層 (混色防 止層)	ゼラチン 混色防止剤(g)	0.99g/㎡ 0.08g/㎡
第一層 (青感層)	ハロゲン化銀乳剤(第8表 参照) ゼラチン イエローカブラー(e) 色像安定剤(f) 溶媒(d)	0.27g/㎡ 1.86g/㎡ 0.74g/㎡ 0.17g/㎡ 0.31ml/㎡
支持体	ポリエチレンラミネート紙(第一層側の ポリエチレンにTiO ₂ と群青を含む)	

20

ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

第 8 表

試料	青感性層 用乳剤	緑感性層 用乳剤	赤感性層 用乳剤
イ	J-1	A-1	M-1
ロ	J-2	A-2	M-2
ハ	K-1	B-1	N-1
ニ	K-2	B-2	N-2
ホ	L-1	E-1	O-1
ヘ	L-2	E-4	O-4
ト	L-3	E-3	O-3

30

こうして得たイ〜トの7種類の塗布試料を用いて、写真性能を試験した。

試料に露光を与えるときに用いるフィルターを青色、緑色および赤色の3種類に変えた以外は実施例1と同様にして、露光および現像処理を行い、各感光性層の単層発色試料を作成した。これらの試料の反射濃度を測定し、実施例1と同様に露光直後の相対感度、コントラスト、高照度相反則不軌および潜像安定性を調べた。結果を第9表に示す。

ただし、相対感度は試料イの各感光性層の感度を100として、試料ロ〜トのそれぞれの層を相対感度で表した(青感性層は青感性層で、緑感性層は緑感性層で、そして赤感性層は赤感性層での比較である)。また、高照度
50 不軌を求める基準の濃度は、青感性層では1.8、緑感性

層では2.0、赤感性層では2.2を用いた。

第

9

表

試料	0.5"露光-30"後処理の性能		高照度 不軌 ^{*1}	潜像安定性 ^{**}		備考
	相対感度	コントラスト		30"後処理-8'後処理	30"後処理-60'後処理	
イ	青感性層	100	1.25	0.73	0.02	比較
	緑感性層	100	1.36	0.85	0.04	
	赤感性層	100	1.47	0.98	0.03	
ロ	青感性層	75	1.21	0.24	0.18	比較
	緑感性層	71	1.31	0.29	0.30	
	赤感性層	69	1.41	0.34	0.36	
ハ	青感性層	118	1.20	0.73	0.04	比較
	緑感性層	112	1.34	0.88	0.03	
	赤感性層	110	1.43	0.93	0.02	
ニ	青感性層	88	1.20	0.18	0.17	比較
	緑感性層	85	1.28	0.23	0.27	
	赤感性層	85	1.36	0.27	0.33	
ホ	青感性層	218	1.24	0.50	0.03	比較
	緑感性層	224	1.35	0.60	0.02	
	赤感性層	210	1.44	0.69	0.03	
ヘ	青感性層	178	1.28	0.02	0.31	比較
	緑感性層	168	1.40	0.03	0.40	
	赤感性層	170	1.48	0.03	0.36	
ト	青感性層	195	1.28	0.03	0.02	本発 明
	緑感性層	199	1.39	0.04	0.01	
	赤感性層	201	1.50	0.05	0.01	

*1と2とも値が小さいほど好ましい。

結果から明らかなように、多層カラー感光材料においても本発明の効果が顕著であることが示された。即ち、試料イ、ハおよびホを比較すると臭化銀20モル%以上の局在層を有せしめることで高感度が達成されるが、高照度相反則不軌が大きく、実用に供するには問題である。また、試料イに対してロ、試料ハに対してニ、そして試料ホに対してヘを比較すると、それぞれイリジウムをドーブしたことで高照度不軌が改良されるが、潜像増感が著しく悪化する。これに対して、試料トでは、試料へと乳剤中のイリジウムのドーブ量が等しい（ハロゲン化銀1モル当りの量）にもかかわらず、潜像増感がほとんど認められないまでに改良されていることがわかる。

実施例3

実施例2で用いた塗布試料イ〜トを使い、現像処理工程および処理液を以下に示すものに変えて、同様の試験を行った。

その結果は、実施例2と同様に本発明の顕著な効果を示すものであった。

処理工程	温度	時間
カラー現像	35℃	45秒
漂白定着	30〜36℃	45秒

安定①	30〜37℃	20秒
安定②	30〜37℃	20秒
安定③	30〜37℃	20秒
安定④	30〜37℃	30秒
乾燥	70〜85℃	60秒

（安定④-①への4タンク向流方式とした。）

各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液

水	800ml
エチレンジアミン四酢酸	2.0g
トリエタノールアミン	8.0g
塩化ナトリウム	1.4g
炭酸カリウム	25.0g
N-エチル-N-(β-メタンスルホンアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	5.0g
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	4.2g
5,6-ジヒドロキシベンゼン-1,2,4-トリスルホン酸0.3g	
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチルベン系)	2.0g
水を加えて	1000ml
pH	10.10

漂白定着液

水
チオ硫酸アンモニウム (70%)
亜硫酸ナトリウム
エチレンジアミン四酢酸鉄 (III)
アンモニウム
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム

400ml

100ml

18g

55g

3g

氷酢酸

8g

水を加えて

1000ml

pH

5.5

安定液

ホルマリン (37%)

0.1g

ホルマリン-亜硫酸付加物

0.7g

5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン

0.02g*

* 2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン 0.01g

硫酸銅

0.005g

水を加えて

1000ml

pH

4.0

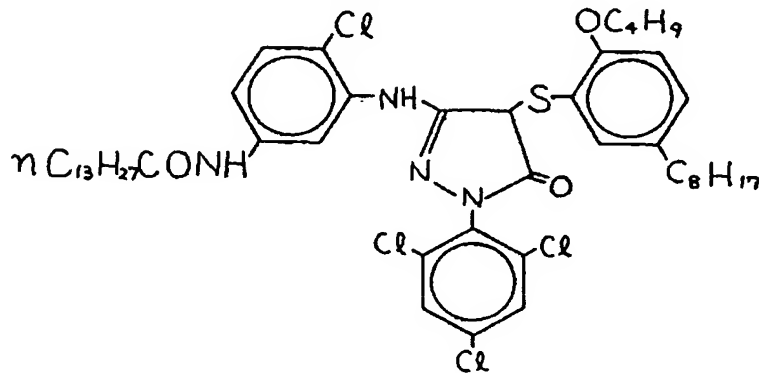
実施例4

実施例2の多層カラー感光材料の第三層および第五層の組成を第10表のように置換えて、第11表に示した10種類の塗布試料を作成した。

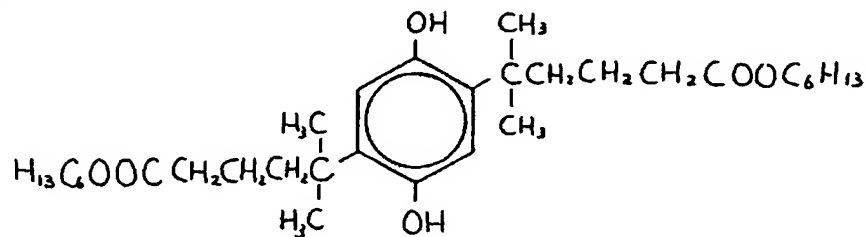
これらについて実施例2と同様の試験を行い、本発明の効果を確認した。

結果は、これ等の塗布試料においても本発明の乳剤を使用した場合の効果-高感度でコントラストが高く、相反則による変化が少なく、かつ潜像安定性に優れている-が顕著に認められた。

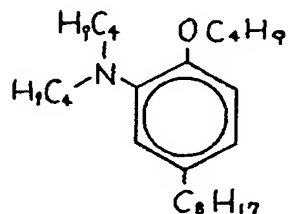
(o) マゼンタカプラー



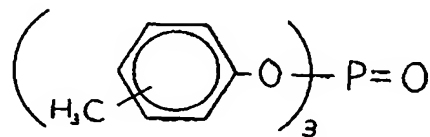
(p) 色像安定剤



(q)



40



および

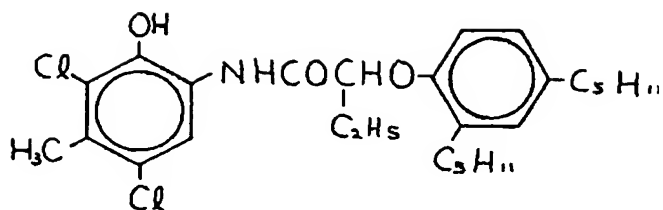
(C8H17O)3 P=O

の2:2:1 (体積比) 混合物

(r) シアンカプラー

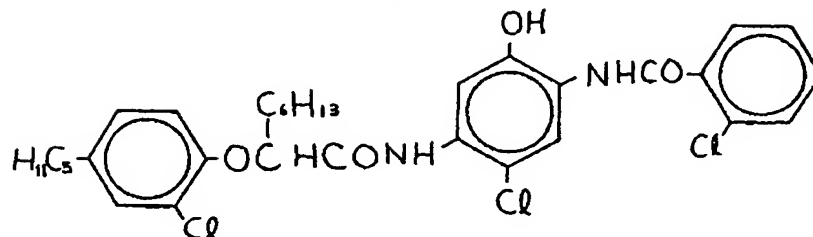
および

64



* および

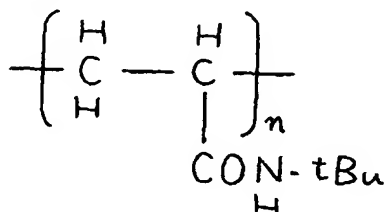
*



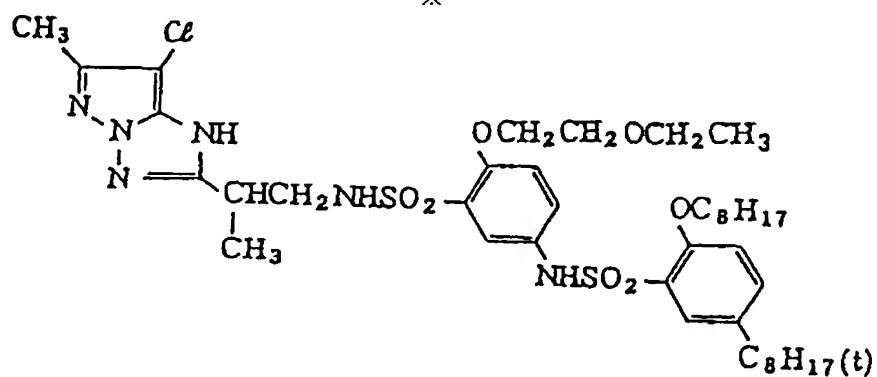
※数平均分子量60,000の上記ポリマー

(u) マゼンタカブラー

20



✕



表

層	主な組成	塗布量				
		試料チ、リ	試料ヌ、ル	試料ヲ、ワ	試料カ、ヨ	試料タ、レ
第五層赤感層	ハロゲン化銀乳剤	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
	ゼラチン	0.96	0.96	0.96	1.60	1.60
	シアンカプラー	(s)0.37	(s)0.37	(s)0.37	(r)0.35	(r)0.35
	色像安定剤	(n)0.17	(n)0.17	(n)0.17	(n)0.17	(n)0.17
	化合物(t)	—	—	—	0.35	0.35
	溶媒	(d)0.23	(d)0.23	(d)0.23	(d)0.23	(d)0.23
第三層緑感層	ハロゲン化銀乳剤	0.36	0.20	0.16	0.36	0.16

層	主な組成	塗布量				
		試料チ、リ	試料ヌ、ル	試料ヲ、ワ	試料カ、ヨ	試料タ、レ
	ゼラチン	1.20	1.20	1.80	1.20	1.80
	マゼンタカブラー	(a)0.32	(o)0.28	(u)0.35	(a)0.32	(u)0.35
	色像安定剤	(b)0.06	(p)0.06	(c)0.20	(b)0.06	(c)0.20
		(c)0.13	(c)0.09		(c)0.13	
	溶媒	(d)0.42	(q)0.42	(i)0.60	(d)0.42	(i)0.60

ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量(g/ml)を表す。他の数字は、溶媒を除いて重量塗布量(g/ml)、溶媒は体積塗布量(ml/ml)を示す。

第 11 表

試料	青感性層 用乳剤	緑感性層 用乳剤	赤感性層 用乳剤	備考
チ	L-2	E-4	O-4	比較
リ	L-3	E-3	O-3	本発明
ヌ	L-2	E-4	O-4	比較
ル	L-3	E-3	O-3	本発明
ヲ	L-2	E-4	O-4	比較
ワ	L-3	E-3	O-3	本発明
カ	L-2	E-4	O-4	比較
ヨ	L-3	E-3	O-3	本発明

*

試料	青感性層 用乳剤	緑感性層 用乳剤	赤感性層 用乳剤	備考
タ	L-2	E-4	O-4	比較
レ	L-3	E-3	O-3	本発明

(発明の効果)

- 本発明によって、高感度でかつコントラストが高く、相反則不軌が小さく、さらに潜像安定性の良好な、優れたカラー写真感光材料を得ることができる。

*

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 昭61-93448 (J P, A)
 特開 昭61-133941 (J P, A)
 特開 昭62-94847 (J P, A)
 特開 昭62-124554 (J P, A)
 特開 昭58-95736 (J P, A)
 特開 昭61-47941 (J P, A)
 特開 昭63-184740 (J P, A)